

OXIDATIVE ADDITIONEN AN TRIPHENYLPHOSPHIN-PLATIN(0)-
VERBINDUNGEN UND REAKTIONEN AN PSEUDOHALOGENID-
 d^8 -EDELMETALL-KOMPLEXEN

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München



vorgelegt
von
Karl Schorpp
aus
München

1972



Berichterstatter: 1. Prof. Dr. Wolfgang Beck
2. Prof. Dr. Heinrich Nöth

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Dezember 1972

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für
Anorganische Chemie der Universität München
im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. W. Beck
durchgeführt.

Meinem Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. Beck danke ich
herzlich für seinen freundschaftlichen Rat
und sein stetiges Interesse an meiner Arbeit.

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

	Seite
A Einleitung	1
B Allgemeiner Teil	4
I Oxidative Additionen von Protonensäuren an Tetrakis(triphenylphosphin)platin(0)	4
1. Umsetzungen mit Nitroalkanen	7
1.1 Reaktion mit 2-Nitropropan	7
1.2 Versuch der Umsetzung mit tert.Nitrobutan	9
1.3 Reaktion mit Nitroäthan	9
1.4 Reaktion mit Nitromethan	9
1.5 Reaktion mit Nitromethan in polarem,protischen Medium:trans-Difulminato-bis(triphenylphosphin)- platin(II)	10
1.5.1 Die Rolle des Benzols im Solvensgemisch	12
1.5.2 Darstellung von trans-(Ph ₃ P) ₂ Pt(CNO) ₂ durch "Eintopfreaktion"	13
1.5.3 Versuch zur Umsetzung von Bis(DMP)platin(0) mit Nitromethan (DMP=Ph ₂ PCN ₂ CH ₂ PPh ₂)	13
1.6 Stabilität und spektroskopische Eigenschaften von trans-(Ph ₃ P) ₂ Pt(CNO) ₂ ·CHCl ₃	14
1.7 Reaktionen des koordinierten Fulminatliganden	15
1.7.1 Isomerisierung Fulminat → Isocyanat	15
1.7.1.1 Thermische Isomerisierung	16
1.7.1.2 Katalytische Isomerisierung in Gegenwart von organischen Carbonylverbindungen	17
1.7.2 Reaktion von trans(Ph ₃ P) ₂ Pt(CNO) ₂ mit organischen Thiocarbonylverbindungen:	17
1.7.3 Versuche zur Stabilisierung von "Knallsäureäther" oder Iso-Knallsäure an Platin	19
1.7.4 Reduktion von CNO mit Phosphenen zu Cyano- komplexen	20
1.7.5 Substitution von CNO durch CN:Darstellung von [Ph ₄ As]CNO aus trans-(Ph ₃ P) ₂ Pt(CNO) ₂	22

	Seite
1.7.6 Darstellung einiger phosphinhaltiger Fulminato-Komplexe durch Metathesis mit $[\text{Ph}_4\text{As}]\text{CNO}$	23
2. Reaktionen von Triphenylphosphin-platin(0) und -palladium(0)-Komplexen mit Derivaten des Nitromethans	26
2.1 Reaktion mit Nitroessigsäure	26
2.2 Reaktionen von $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ und $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ mit Methylnitrolsäure	26
2.3 Reaktion von $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ mit Formaldoximhydrochlorid	27
3. Reaktionen von d^8 -Edelmetallkomplexen mit Nitromethan	29
3.1 Reaktion von $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ mit Nitromethan	29
3.2 Reaktion von $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$ mit Nitromethan	30
3.3 Reaktion von $\text{trans}-(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}$ mit Nitromethan	30
3.4 Reaktion von $\text{trans}-(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$ mit Nitromethan	32
4. Katalytische Dimerisierung von Malodinitril mit Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) und -platin(0)	33
5. Oxidative Addition von Dicyanketenimin (und Tetracyanmethan) an Tetrakis(triphenylphosphin)-platin(0): Zur Koordination des $\text{C}(\text{CN})_3$ -Ions	35
II Oxidative Addition von Cyanoverbindungen XCN ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{J}, \text{CN}, \text{C}(\text{CN})_3, \text{COOR}$) an $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$	40
1. Oxidative Addition von Halogencyanen an $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$	41
2. Spaltung von C,C-Bindungen durch oxidative Addition: Reaktion mit Tetracyanmethan und Cyanameisensäureester	42
3. Darstellung von weiteren gemischten Cyano-pseudohalogenido-bis(triphenylphosphin)platin(II) Komplexen durch Metathesis	44

4.	Übersicht über die Methoden zur Darstellung und Umwandlung von trans-Cyano-pseudohalogenid-bis(triphenylphosphin)platin(II)-Komplexen	44
5.	Struktur der trans-(Ph ₃ P) ₂ Pt(CN)X-Komplexe	45
6.	[2+3=5] Cycloadditionen von organischen Nitrilen mit trans-(Ph ₃ P) ₂ Pt(CN)N ₃	45
6.1	Zum Problem der N ¹ -N ² Koordination des Methyltetrazolatliganden [2+3=5]Cycloaddition von Acetonitril mit trans-(Ph ₃ P) ₂ Pt(CN)N ₃	49
III	Umsetzungen von Tetrakis(triphenylphosphin)-platin(0) mit organischen Radikalen und Radikalbildnern	52
1.	1,1-Diphenyl-2-pikrylhydrazyl	53
2.	Tetraphenylhydrazin und Stickstoffoxidradikale	54
3.	Dibenzoylperoxid	55
4.	Dialkyl- bzw. Diaryl-Disulfane	55
5.	Redox-Reaktion von Pt(PPh ₃) ₄ mit [AsPh ₄][Au(N ₃) ₄]	57
IV	Reaktionen von Äthylen-bis(triphenylphosphin)-platin(0) mit Ketenderivaten	58
1.	Diphenylketen	58
2.	Keten-S,S-acetale	59
V	¹⁴ N- und ³¹ P-NMR-Untersuchungen an phosphinhaltigen Pseudohalogenid-Platin(II)-Komplexen	61
1.	¹⁴ N-Kernresonanzuntersuchungen	61
2.	³¹ P-chemische Verschiebungen von (R ₃ P) ₂ MX ₂ -Komplexen	63
3.	Lösungsmittelabhängigkeit der Kopplungskonstanten J _{Pt-P}	64
4.	Metall-Phosphor-Kopplungskonstanten phosphinhaltiger Platin(II)-Komplexe	65
C	Experimenteller Teil	68
I	Oxidative Addition von Protonensäuren an Tetrakis(triphenylphosphin)platin	69
1.	Umsetzungen mit Nitroalkanen	69
1.1	Reaktion mit 2-Nitropropan:cis-Dinitro-bis(triphenylphosphin)platin(II)	69

	Seite
1.2 Reaktion mit Nitroäthan: cis-Dinitro-bis-(triphenylphosphin)-platin(II)	69
1.3 Versuch zur Umsetzung mit tert.-Nitrobutan	69
1.4 Versuch zur Umsetzung mit Nitromethan	70
1.5 Reaktion mit Nitromethan in polarem, protischen Medium: trans-Difulminato-bis(triphenylphosphin)-platin(II)	70
1.6.1 Umlagerung Fulminat $\rightarrow$ Isocyanat	71
1.6.2 Reaktion mit organischen Thiocarbonylverbindungen: Thiocyanato-platin(II)Komplexe	72
1.6.3 Reduktion Fulminat $\rightarrow$ Cyanid mit Phosphinen: Dicyano-bis(phosphin)platin(II)Komplexe	72
1.6.4 Versuche zur Stabilisierung von Isoknallsäure als Ligand am Platin: Reaktion von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CNO})_2$ mit Protonensäuren	74
1.7.1 Reaktion von trans- $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{CNO})_2$ mit $[\text{AsPh}_4]\text{CN}$: Darstellung von Tetraphenylarsoniumfulminat	75
1.7.2 Darstellung von Fulminatokomplexen durch Metathesis mit $[\text{AsPh}_4]\text{CNO}$: trans- $(\text{n-Bu}_n\text{Ph}_{3-n}\text{P})_2\text{Me}(\text{CNO})_2$ aus cis- $(\text{n-Bu}_n\text{Ph}_{3-n}\text{P})_2\text{MeCl}_2$	76
2. Reaktionen mit Derivaten des Nitromethans	77
2.1 Reaktion von $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ mit Nitroessigsäure: Carbonato-bis(triphenylphosphin)platin(II)	77
2.2 Umsetzung von $\text{M}(\text{PPh}_3)_4$ mit Methylnitrolsäure; $\text{M}=\text{Pd}, \text{Pt}$: Nitro-isocyanato-Komplexe	78
2.3 Reaktion von $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ mit Formaldoxim-Hydrochlorid: trans- $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CN})\text{Cl}$	78
3.1 Reaktion von $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ mit Nitromethan: $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{NCO})_2$	79
3.2 Reaktion von $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$ mit Nitromethan: trans- $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}$	79
3.3 Reaktion von trans- $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}$ mit Nitromethan: trans- $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{NCO}$	80
3.4 Umsetzung von trans- $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$ mit Nitromethan	81
4. Katalytische Dimerisierung von Malodinitril	82
4.1 Dimerisierung mit $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ und $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ zu 1.1.3-Tricyano-2-amino-1-propen	82

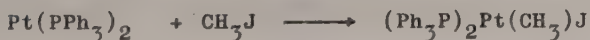
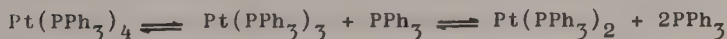
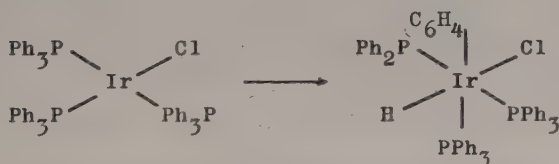
		Seite
4.2	Dimerisierung in Gegenwart von d^8 -Komplexen	82
4.3	Umsetzung von $(Ph_3P)_2Pt(C_2H_4)$ mit 1,1,3-Tricyano-2-amino-1-propen	83
5.	Darstellung von $d^8-C(CN)_3$ -Komplexen	84
5.1	Reaktion von Dicyan-ketenimin mit $Pt(PPh_3)_4$	84
5.2	Darstellung von $cis-(Ph_3P)_2PtCl[C(CN)_3]$	84
5.3	Darstellung von $cis-(Ph_3P)_2PtBr[C(CN)_3]$	84
5.4	Darstellung von cis -Halogeno-tricyanomethanido-bis(triorganylphosphin)platin(II)-Komplexen aus $(R_3P)_2PtX_2$ durch Metathesis mit $K[C(CN)_3]$	85
5.5	Darstellung von $(Ph_3P)_3Rh[C(CN)_3]I$	86
5.6	Darstellung von $(Ph_3P)_2PdCl[C(CN)_3]$ und $(Ph_3P)_2Pd[C(CN)_3]_2$	86
5.7	Darstellung von $trans-(Ph_3P)_2Rh(CO)[C(CN)_3]$	86
II	Oxidative Addition von Cyanverbindungen XCN an $Pt(PPh_3)_4$ und Reaktionen an $trans-(Ph_3P)_2Pt(X)CN$ -Komplexen	87
	Reaktion von $Pt(PPh_3)_4$ mit Halogencyanen:	87
1.	$trans-(Ph_3P)_2Pt(CN)Cl$	87
2.	$trans-(Ph_3P)_2Pt(CN)Br$	88
3.	$trans-(Ph_3P)_2Pt(CN)I$	88
4.	Reaktion von $Pt(PPh_3)_4$ mit Tetracyanmethan: $trans-(Ph_3P)_2Pt(CN)[C(CN)_3]$	89
5.	Reaktion von $Pt(PPh_3)_4$ mit Cyanameisensäureester: $trans-(Ph_3P)_2Pt(CN)C$	89
6.	Darstellung von $trans-(Ph_3P)_2Pt(CN)N_3$	90
7.	Darstellung von $trans-(Ph_3P)_2Pt(CN)NCO$	91
8.	Darstellung von $trans-(Ph_3P)_2Pt(CN)NCS$	91
9.	Darstellung von $trans-(Ph_3P)_2Pt(CN)CNO$	92
10.	Darstellung von $trans-(Ph_3P)_2Pt(CN)(Phthalimid)$	92
11.	Umsetzung von $trans-(Ph_3P)_2Pt(CN)Cl$ mit Pentafluorothiophenol: $trans-(Ph_3P)_2Pt(CN)(SC_6F_5)$	93
12.	2+3=5 Cycloaddition von Benzonitrilderivaten mit $trans-(Ph_3P)_2Pt(CN)N_3$	93
13.	2+3=5 Cycloaddition von Acetonitril an $trans-(Ph_3P)_2Pt(CN)N_3$	94

III	Reaktionen von $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ mit organischen Radikalen bzw. Radikalbildnern	95
1.	Reaktion mit 1,1-Diphenyl-2-pikrylhydrazyl: $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{NPh}_2)[\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3]$	95
2.	Reaktion mit Dibenzoylperoxid: $\text{cis}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{OOCPh})_2$	96
3.	Oxidative Addition von Dialkyl- und Diaryl-disulfiden an $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$	96
3.1	Dimethyldisulfid: $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Pt}(\text{SCH}_3)_2]_2$	96
3.2	Di-tert.-butyldisulfid: $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}[\text{SC}(\text{CH}_3)_3]_2$	97
3.3	Diphenyldisulfid: $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{SPh})_2$	97
4.	Reaktion von $\text{Pt}(\text{PPh})_3$ mit $[\text{AsPh}_4][\text{Au}(\text{N}_3)_4]$: $\text{cis}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$	97
IV	Reaktionen von Äthylen-bis(triphenylphosphin)-platin(0) mit Ketenderivaten	98
1.	Mit Diphenylketen: Darstellung von 1.1-Bis(triphenylphosphin)-2.2-diphenylplatinacyclopropan	98
2.	Mit 2-Nitro-S.S-dimethyl-keten-S.S-acetal: $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}[\text{O}_2\text{NCHC}(\text{SCH}_3)_2]$	98
3.	Mit 2-Nitro-S.S-(1'2'äthyl)keten-S.S-acetal: $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}[\text{O}_2\text{NCHC}(\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_4)]$	99
4.	Mit 2-Cyano-2-methoxycarbonyl-S-methyl-S-(2'cyanoäthyl)-keten-S.S-acetal $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}[\text{NC}(\text{CH}_3\text{OOC})\text{CC}(\text{SCH}_3)(\text{SC}_2\text{H}_4\text{CN})]$	99
V	Reaktionen von $\text{cis}-(\text{R}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2$ mit Pentafluorothiophenol bzw. Toly-2,3-dithiol: trans-bzw. cis-Dithio-bis(phosphin)platin(II)-Komplexe	100
	<u>Zusammenfassung</u>	101

OXIDATIVE ADDITIONEN AN TRIPHENYLPHOSPHIN-PLATIN(0)- VERBINDUNGEN UND REAKTIONEN AN PSEUDOHALOGENID- d⁸-EDELMETALL-KOMPLEXEN

A Einleitung

Der Begriff "oxidative Addition" umfaßt heute eine große Anzahl von Reaktionen an Übergangsmetallkomplexen (Lit.1,2). Man versteht darunter die Reaktionen von koordinativ ungesättigten Komplexen in niedrigen Wertigkeitsstufen, bei denen die Oxidationszahl des Metalls sowie die Koordinationszahl erhöht werden. Einige charakteristische Beispiele sollen dies veranschaulichen:



Beim ersten Beispiel wird Wasserstoffperoxid in einer zweistufigen Radikalreaktion an Pentacyano-kobaltat(II) addiert unter Oxidation von Co(II) zu Co(III) (Lit.3). Reaktion 2) ist einer der wenigen bekannten Fälle einer intramolekularen oxidativen Addition (Lit.4). Ähnliche

Reaktionen sind bei Fe(0) und Ru(0)-Phosphinkomplexen beobachtet worden (Lit.5,6). Tetrakis(triphenylphosphin)-platin(0) reagiert mit Methyljodid zu einer "Grignard-analogen" Verbindung (Lit.7).

Ein gemeinsames Merkmal der Ausgangskomplexe ist eine nahezu gefüllte d-Elektronenschale. Bei der oxidativen Addition wird eine stabilere Elektronenkonfiguration erreicht; besonders stabile Produkte sind oktaedrische Komplexe mit 18 Außenelektronen ("Edelgaskonfiguration"), sowie quadratisch planare d^8 -Komplexe. Für die Triebkraft der Oxidationsreaktion sind somit Elektronenkonfiguration und Ligandenfeldstabilisierungsenergie wesentliche Faktoren.

Daneben ist aber auch das Redoxpotential des Oxidationsmittels für die thermodynamische Bilanz der Gesamtreaktion entscheidend. Formal geht dabei ein Teilchen X-Y unter Aufnahme von zwei Elektronen in zwei anionische Liganden X und Y über; dies kann in einem einstufigen Zweielektronen-Reduktionsmechanismus erfolgen oder in zwei Einelektronenschritten. Im letzteren Fall treten intermediär Radikale auf.

Schema:

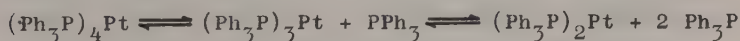


Die Untersuchungen der oxidativen Additionsreaktionen an Metallkomplexe konzentrieren sich hauptsächlich auf vier Themenkreise:

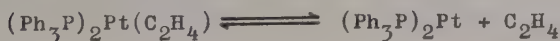
1) Der Mechanismus der oxidativen Addition, unter anderem die Frage nach dem ein- oder zweistufigen Verlauf der Reaktion (siehe oben)

- 2) Der Zusammenhang zwischen Reaktivität, Elektronenkonfiguration und Struktur, z.B. Vergleich der Reaktivität von quadratisch planaren d^8 -Komplexen wie $(PPh_3)_2Ir(CO)Cl$; $(PPh_3)_2Rh(CO)Cl$; $(PPh_3)_3RhCl$
- 3) Synthese neuer Verbindungen durch oxidative Addition, speziell Darstellung von Hydrido-oder Organometallkomplexen
- 4) Katalytische Reaktionen, wie z.B. katalytische Hydrierung in homogener Phase. Solche Reaktionen können auch als einfache Modellsysteme wesentlich zum Verständnis der heterogenen Katalyse an Metalloberflächen beitragen.

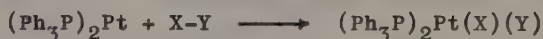
Für die Untersuchung oxidativer Additionsreaktionen eignen sich besonders phosphinhaltige Komplexe des Platin(0) wie $Pt(PPh_3)_4$, $Pt(PPh_3)_3$ und $Pt(PPh_3)_2(C_2H_4)$ vor allem wegen der hohen kinetischen Stabilität der Produkte etwa im Vergleich zu analogen Palladiumverbindungen (Lit.1). Diese Komplexe reagieren mit einer Vielzahl von Verbindungen z.B. mit Halogenen, Alkyl- und aktivierten Arylhalogeniden, Metallhalogenidkomplexen, organischen Carbon- und Sulfonsäurechloriden, Protonensäuren sowie Olefinen, Acetylenen usw. zu stabilen Platin-Verbindungen des Typs $(PPh_3)_2Pt(X)(Y)$ bzw. $(PPh_3)_2Pt(XY)$ (Lit.1,2,8). Es wurde gezeigt, daß die eigentlich reaktive Pt(0)-Verbindung Bis(triphenylphosphin)platin(0) (Lit.7,10) **ist**. Für $(Ph_3P)_4$ in benzolischer Lösung wurde folgendes Gleichgewicht gefunden (Lit.1,2,7):



Ebenso dissoziiert Bis(triphenylphosphin)-äthylenplatin(0) gemäß (Lit.7):



Die oxidative Addition erfolgt an die koordinativ stark ungesättigte Spezies:



Eine Ausnahme bilden starke Protonensäuren (s. Abschnitt I)

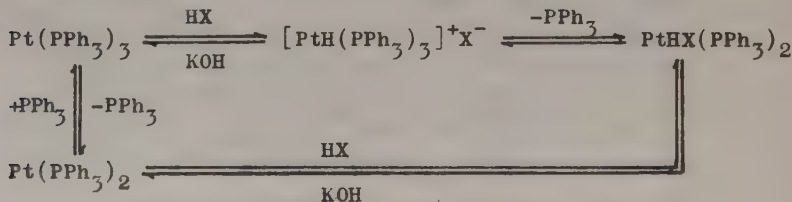
B Allgemeiner Teil

I Oxidative Additionen von Protonensäuren an Tetra- kis(triphenylphosphin)platin(0)

Vorbemerkungen

Vor einiger Zeit konnten Cariati, Ugo und Bonati zeigen (Lit.9), daß Protonensäuren unter oxidativer Addition mit phosphinhaltigen Platin(0)-Komplexen reagieren.

Mechanismus: *)



Der Tris- bzw. Bis(triphenylphosphin)platin(0)-Komplex addiert jeweils ein Molekül der Protonensäure. Es entsteht der Hydrido-platin(II)-Komplex. Ionische Hydridokomplexe erhält man aus $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3$ und $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$, wenn das Anion X^- nicht zu nukleophil ist, z.B. mit $\text{X}^- = \text{ClO}_4^-$, HSO_4^- , BF_4^- , während nichtionische trans-Hydridokomplexe mit $\text{X}^- = \text{CN}$, NCS usw. entstehen. Mit Chlorwasserstoff kann man je nach den Reaktionsbedingungen, sowohl ionische als auch kovalente Hydridokomplexe isolieren; polare Sol-

*) F.Cariati, R.Ugo, and F.Bonati, Inorg.Chem.7,1128(1966).

ventionen begünstigen die Bildung der ionischen Derivate, während nichtpolare hauptsächlich zu den kovalenten Hydridderivaten führen.

Dagegen entsteht mit $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$ nur der kovalente Hydridokomplex. Die Addition von Protonensäuren ist reversibel; $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3$ erhält man quantitativ, wenn man einen ionischen Hydridkomplex unter Stickstoff mit alkoholischem KOH oder NaOH behandelt. Angeblich entsteht das koordinativ stark ungesättigte $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ aus kovalenten Hydridokomplexen (Lit.10). Es ist noch nicht eindeutig geklärt, ob die Addition von Protonensäuren an Bis(triphenylphosphin)platin(0) über eine cis- oder trans-Anlagerung von HX verläuft. Bis jetzt wurden allerdings aus den Reaktionsprodukten nur trans-Hydridokomplexe isoliert. Dieses Ergebnis hat jedoch keinen sehr großen Aussagewert, da nach primärer cis-Anlagerung eine sehr rasche Isomerisierung zum trans-Komplex erfolgen kann.

In der Zwischenzeit wurde eine Reihe von Mineralsäuren und organischen Säuren mit $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ bzw. $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3$ umgesetzt.

Starke Mineralsäuren und organische Säuren, wie z.B. Pikrinsäure (Lit.11) ($\text{pK}_a = 0.2$) und Trifluoressigsäure (Lit.12) reagieren schon bei Raumtemperatur rasch zu den entsprechenden trans-Hydrido-bis(triphenylphosphin)platin(II)-Verbindungen. Auch schwache Säuren, wie HCN und cyclische Imide, z.B. Phthalimid, Succinimid, Saccharin ($\text{pK}_a = 8-12$) (Lit.13) sowie H_2S , Thiophenol (Lit.14) ($\text{pK}_a = 8,3$), Thioessigsäure und Thiobenzoessäure werden oxidativ addiert (Lit.11).

Schwefelwasserstoff substituiert in erster Stufe Triphenylphosphin als Donorligand unter Beibehaltung der Oxidationszahl (0) am Platin, woraus sich erst bei längerer Einwirkung der Hydridokomplex bildet (Lit.14).

Allerdings reagieren Säuren wie Phenol ($pK_a = 10,0$), p-Nitrophenol ($pK_a = 6,8$) und 2,4-Dinitrophenol ($pK_a = 4,0$) nicht mit $Pt(PPh_3)_4$ (Lit.11); mit Acetylaceton ($pK_a = 9,0$) entsteht nicht der erwartete hydrido-acetylacetonato-Komplex, sondern ein Olefin-komplex mit Acetylaceton in der Enolform (Lit.15).

Ameisensäure ($pK_a = 3,75$) und Essigsäure ($pK_a = 4,76$) reagieren zwar leicht mit $Pt(PPh_3)_4$ (Lit.12), doch sind die gebildeten Produkte sehr instabil und zersetzen sich bereits in Gegenwart von Äther.

Aus diesen Ergebnissen folgt:

1. die Reaktivität von Protonensäuren ist nicht generell proportional zur Acidität; innerhalb einer homologen Reihe von Säuren sinkt die Reaktivität sowie die Stabilität der in erster Stufe gebildeten trans-Hydridokomplexe mit zunehmendem pK_a -Wert (z.B. in der Reihe 4-Nitrophenol; 2,4-Dinitrophenol; 2,4,6-Trinitrophenol konnte nur der Hydrido-pikrat-Komplex in Substanz erhalten werden).
2. die Stabilität der Produkte nimmt zu mit der Polarisierbarkeit des koordinierten Atoms im Säureanion:



Platin bevorzugt als class b-Metall "weiche", d.h. polarisierbare Liganden; z.B. koordinieren Monothiocarbonsäure ausschließlich über Schwefel und nicht über Sauerstoff.

3. schwache Säuren mit schwer polarisierbaren Anionen z.B. Sauerstoffsäuren führen in einigen Fällen zu stabilen Addukten über eine thermodynamisch günstigere

Alternativreaktion (Malonsäureester und Acetylaceton bilden Olefinkomplexe in der tautomeren Enolform).

In der vorliegenden Arbeit soll am Beispiel CH-acider Verbindungen der Zusammenhang zwischen pK_a -Wert, Lösungsmittel und Reaktivität CH-acider Verbindungen gegenüber $Pt(PPh_3)_4$, sowie die Stabilität der gebildeten Produkte untersucht werden.

1. Umsetzungen mit Nitroalkanen

In der folgenden Tabelle sind die umgesetzten Nitroalkane nach abnehmender Säurestärke geordnet.

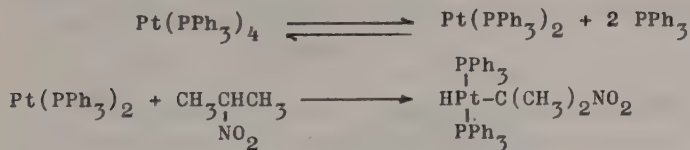
Tab. I

Werte bei 25°C in

Nitroalkan	H ₂ O (Lit.17)	DMSO (Lit.18)
2-Nitropropan	7,68	-
Nitroäthan	8,64	13,9
Nitromethan	10,21	15,9

1.1 Reaktion mit 2-Nitropropan

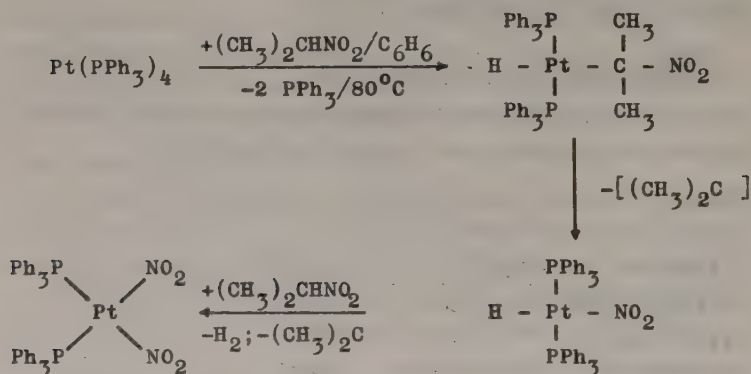
a) Aufgrund der relativ zu Nitroäthan und -methan größeren Säurestärke schien 2-Nitropropan für die Bildung eines Hydrido-Komplexes am besten geeignet. Folgende Reaktion wurde erwartet:



Die Reaktion wurde in Benzol unter Ausschluß von Luft-sauerstoff durchgeführt. Nach 4 Tagen Rückflußkochen war eine farblose Substanz ausgefallen. IR-spektroskopisch

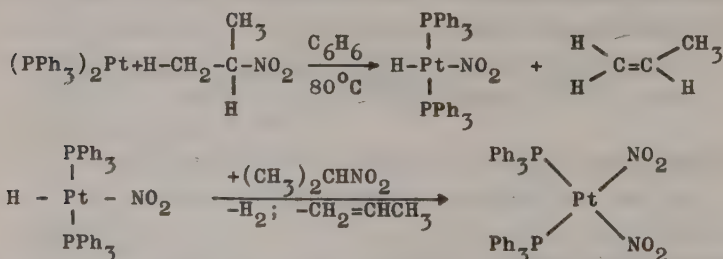
konnte (durch Vergleich mit einer unabhängig synthetisierten Probe) gezeigt werden, daß sich nicht der Hydrido-methanid-Komplex gebildet hatte, sondern cis-Dinitro-bis(triphenylphosphin)-platin(II).

Die Verbindung kann durch Eliminierung von HNO_2 aus 2-Nitropropan entstanden sein gemäß:



Das würde bedeuten, das erwartete Produkt ist instabil und tritt nur als Zwischenstufe in einer α -Eliminierung auf, die sich unter Abspaltung von Dimethylcarben zum Nitrokomplex stabilisiert.

Als Alternative ist auch eine β -Eliminierung denkbar.



Zur Klärung der Frage, welcher der beiden postulierten Eliminierungsmechanismen durchlaufen werde, führten wir die analogen Reaktionen mit tert.-Nitrobutan, Nitroäthan und Nitromethan durch.

1.2 Versuch der Umsetzung mit tert.-Nitrobutan

Die Umsetzung von $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ mit tert.-Nitrobutan wurde in Benzol versucht; das Nitroalkan war im großen Überschuß vorhanden (20 mMol pro mMol $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$). Selbst nach 14 Tagen Erhitzen unter Rückfluß erfolgte keine Reaktion.

1.3 Reaktion mit Nitroäthan

Aus Nitroäthan entstand analog zur Umsetzung mit 2-Nitropropan der Dinitroplatin(II)-Komplex. Allerdings verläuft die Reaktion wegen der geringen Acidität der Äthylverbindung hier wesentlich langsamer.

1.4 Reaktion mit Nitromethan

Eine Reaktion von Nitromethan mit $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ in absolut. Benzol fand weder bei Raumtemperatur noch bei 3 tägigem Rückflußkochen statt.

Postulierte Reaktivität einiger Nitroalkane gegenüber $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ nach α bzw. β -Eliminierungsmechanismus

Nitroalkan	α -Elim.	β -Elim.
Nitromethan	(+)	-
Nitroäthan	+	+
2-Nitropropan	+	+
tert.-Nitrobutan	-	+

Die vorliegenden Ergebnisse sprechen gegen einen β -Eliminierungsmechanismus: eine β -Eliminierung sollte im Falle des tert.-Nitrobutans besonders begünstigt sein, relativ zu seinen niedrigeren Homologen 2-Nitropropan und Nitroäthan. Statistisch stehen im tert.-Nitrobutan 9 Protonen

für den Angriff der Lewis-Base $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_n$ ($n = 2, 3$) zur Verfügung gegenüber 6 bzw. 3 Protonen bei 2-Nitropropan bzw. Nitroäthan; zudem erfolgen β -Eliminierungen allgemein umso leichter, je stärker verzweigt das entstehende Olefin (Lit.18) ist.

Dagegen steht die beobachtete Reaktionsfolge im Einklang mit einem α -Eliminierungsmechanismus:

tert.-Nitrobutan reagiert wegen des Fehlens eines α -Protons nicht. Die Reaktivität der übrigen Nitroalkane nimmt parallel zum pK_a -Wert der α -Protonen ab in der Reihenfolge:

2-Nitropropan $>$ Nitroäthan $\gg$ Nitromethan.

Die Acidität des Nitromethans reicht zu einer Umsetzung nicht mehr aus.

Ein prinzipiell möglicher Radikalmechanismus, wie bei der Bildung von Di-tert.-Butylnitroxid aus tert.-Nitrobutan und metallischem Natrium in Monoglyme (Lit.19) müßte im Falle der tert.-Butyl-Verbindung mit $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ den Dinitroplatinkomplex liefern und kann somit ausgeschlossen werden.

1.5 Reaktion von $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ mit Nitromethan in polarem protischen Medium: trans-Difulminato-bis(tri-phenylphosphin)-platin(II)

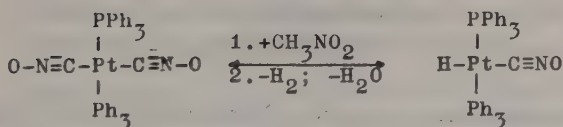
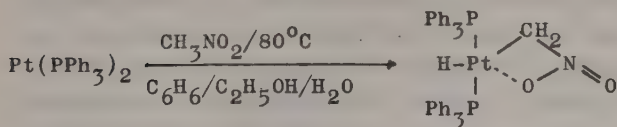
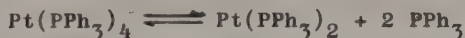
Mit der Absicht, unter schärferen Bedingungen eine Reaktion zu erzwingen, wurde die Umsetzung von $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ mit Nitromethan in einem polaren protischen Lösungsmittelgemisch wiederholt.

Als Reaktionsmedium verwendeten wir ein Gemisch aus Wasser, Äthanol, Benzol, Nitromethan im Volumenverhältnis 1:1:1:3; Benzol dient als Lösungsmittel für $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$, Äthanol als Lösungsvermittler zwischen den organischen

Solventien und dem stark polaren, protischen Lösungsmittel Wasser; Nitromethan ist in sehr großem Überschuß vorhanden. Das Gemisch ist bei Raumtemperatur zweiphasig, wird aber bereits etwa 10° unterhalb seines Siedepunktes homogen; in der Hitze löst sich 1 mMol $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ in 50 bis 60 ml Solvens quantitativ auf.

Die Acidität der sehr schwachen C-H-Säure Nitromethan wird unter diesen Bedingungen drastisch erhöht (s.Tab.I) und damit die Bildung eines Hydrido-Nitromethanidkomplexes erleichtert. Nach 50 stündigem Erhitzen auf 80° wurde eine Reaktion beobachtet. Der primär entstehende Nitromethanidkomplex stabilisiert sich jedoch nicht unter Verlust von Carben zur Nitroverbindung, vielmehr erfolgt Dehydratisierung (in Gegenwart von Wasser !) zum Fulminatkomplex. Bei dem stabilen Endprodukt der Reaktion, das als weißes Kristallpulver gegen Ende der Reaktion bereits in der Hitze ausfällt, handelt es sich um Difulminato-bis-(triphenylphosphin)-platin(II).

Wir formulieren den Reaktionsweg wie folgt:



In der organischen Chemie ist die Dehydratisierung von primären Nitroalkanen zu Nitriloxiden bekannt. Phenylisocyanat wirkt in Gegenwart katalytischer Mengen von Triäthylamin unter relativ milden Bedingungen wasserentziehend auf Nitroalkane ein (Lit.20-23). Die entstehenden Alkylnitriloxide konnten jedoch bisher in keinem Fall isoliert werden; in der Regel wurden sie in situ mit Olefinen zu Isoxalen umgesetzt, bzw. ihre intermediäre Existenz aus den erhaltenen 1.2.5-Oxadiazol-1-Oxiden (Dimerisierungsprodukte) postuliert. Die Darstellung von Knallsäure aus Nitromethan gelingt nach dieser Methode nicht; aus Phenylisocyanat und Nitromethan entsteht Phenylcarbaminsäurenitriloxid, das mit Enoläthern als 2-Isoxalin-carboxanilid abgefangen werden konnte (Lit.24).

Organo-Quecksilberfulminate entstehen in einer Säure-Base-Reaktion aus PhHgOH und Nitromethan (Lit.25). Nef und Wöhler (Lit.25a) beschrieben die Bildung von $\text{Hg}(\text{CNO})_2$ aus HgCl_2 und Natrium-nitromethanid.

1.5.1 Die Rolle des Benzols im Solvensgemisch

Um durch weitere Erhöhung der Acidität des Nitromethans eine Reaktion unter etwas milderer Bedingungen zu erreichen, wurde der Anteil des Benzols im Solvens in mehreren Ansätzen schrittweise verringert. Beim Verhältnis Wasser, Äthanol, Benzol, Nitromethan 3:3:2:9 ist keine merkliche Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit zu beobachten. Nach 50 Std. wird in guter Ausbeute der Fulminatokomplex erhalten; IR-spektroskopisch ist darin ein kleiner Anteil von $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{CN})_2$ und $(\text{PPh}_3)_2\text{PtCN}(\text{CNO})$ nachzuweisen.

In zwei weiteren Ansätzen wurde das Verhältnis der Solvenskomponenten auf 3:3:1:9 bzw. 3:3:0:9 verändert. Beide Reaktionen ergaben den reinen trans-Cyano-bis(triphenylphosphin)-platin(II)-Komplex.

Das heißt, die Anwesenheit von Benzol erhöht nicht nur die Löslichkeit von $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ im Solvensgemisch, sondern

hemmt auch die Reduktion von CNO zum CN. Die Ursache der Reaktionshemmung, Senkung des Reduktionspotentials des Triphenylphosphins bzw. des Oxydationspotentials des Fulminatokomplexes, konnte bisher nicht geklärt werden.

1.5.2 Darstellung von $(PPh_3)_2Pt(CNO)_2$ durch "Eintopfreaktion" aus K_2PtCl_4 , PPh_3 und CH_3NO_2

Zur einfacheren Darstellung des Difulminatokomplexes wurde versucht, die Reaktion direkt aus den Ausgangsverbindungen für $Pt(PPh_3)_4$, ohne Isolierung des $Pt(0)$ -Komplexes, zu gewinnen. Während der "Eintopfreaktion" wurden analog zur Methode von Malatesta et al. (Lit.25) K_2PtCl_4 , Triphenylphosphin und Kaliumhydroxid in Äthanol, Wasser umgesetzt und durch Zugabe von Benzol und Nitromethan ein Verhältnis der Lösungsmittel von Wasser, Äthanol, Benzol, Nitromethan 1:2:2:6 eingestellt. Es entstand nach 50 Stdn. Kochen unter Rückfluß ein Gemisch aus überwiegend $(PPh_3)_2Pt(CN)_2$ und wenig Fulminatokomplex.

Bei der Darstellung von $Pt(PPh_3)_4$ nach Malatesta wird ein Überschuß von Triphenylphosphin verwendet. Für die partielle Reduktion zum Cyanokomplex ist offensichtlich dieses überschüssige freie Phosphin verantwortlich. Der reine Fulminatokomplex kann jedoch direkt aus K_2PtCl_4 erhalten werden, wenn bei der Reaktion die genaue stöchiometrische Menge an Triphenylphosphin verwendet wird.

1.5.3 Versuch zur Umsetzung von Bis(DPM)-platin mit Nitromethan $DPM = Ph_2PCH_2PPh_2$

Beim Versuch, aus der $Pt(0)$ -Verbindung mit dem zweizähligen Phosphin Bis(diphenylphosphino)-methan einen cis-DPM $Pt(CNO)_2$ -Komplex zu erhalten, wurde unter Bedingungen

analog zur Reaktion mit $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ gearbeitet. Wegen der geringen Stabilität der Ausgangsverbindung verfärbte sich das Reaktionsgemisch rasch von Gelb über Grün, Braun nach Schwarz unter Bildung von metallischem Platin.

1.6 Stabilität und spektroskopische Eigenschaften von trans-Difulminato-bis(triphenylphosphin)-platin(II)

Die farblose, gut kristallisierende Verbindung $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CNO})_2 \cdot \text{CHCl}_3$ zeigt als einziger Edelmetall-Fulminatkomplex einen scharfen Schmelzpunkt bei $299\text{--}300^\circ$ (unkorrigiert); erst oberhalb des Schmelzpunkts tritt Zersetzung ein.

$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CNO})_2 \cdot \text{CHCl}_3$ kann IR-spektroskopisch aufgrund der charakteristischen CNO-Schwingungen leicht identifiziert werden: $\nu_{\text{sym.}} 1153\text{cm}^{-1}$, $\nu_{\text{as}} 2190\text{cm}^{-1}$, $2\nu_{\text{as}} 2325\text{cm}^{-1}$. Das im Kristall enthaltene Chloroform zeigt die $\nu_{\text{C-H}}$ Schwingung bei 2980cm^{-1} .

Das ^{31}P -NMR Spektrum zeigt ein Signal bei -13.4 ppm (gegen H_3PO_4 als Standard), d.h. es handelt sich nicht um ein cis-trans-Gemisch. Wegen zu geringer Löslichkeit kann die ^{31}P - ^{195}Pt Kopplung nicht bestimmt werden. (Das IR-Spektrum spricht jedoch für trans-Struktur (Lit.46)).

Das ^{14}N -NMR-Signal bei $+148\text{ ppm}$ (niedrigster gemessener Wert für metallgebundenes CNO) liegt bereits in der Nähe der ^{14}N chemischen Verschiebung organischer Nitriloxide und weist übereinstimmend mit der hohen $\nu_{\text{as}}\text{CNO}$ Frequenz auf eine stark kovalente Bindung Pt-CNO hin (Lit.46).

Zur genauen Kenntnis von Struktur und Bindungsverhältnissen in $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CNO})_2 \cdot \text{CHCl}_3$ wird zur Zeit eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt^{*)}. Die vorläufigen Ergebnisse bestätigen die aus den spektroskopischen Daten

*) Dr.W.P.Fehlhammer, Institut für Anorg.Chemie, Universität München

gefolgerte trans-Struktur mit linearen Pt-C-N-O-Bindungen.

Aus der nach der Schwebemethode bestimmten Dichte $\rho = 1,65$ und dem gefundenen Zellvolumen von $1867,48 \text{ \AA}^3$ wird auch die Anwesenheit von einem Molekül Chloroform pro Formeleinheit des Fulminatokomplexes gesichert.

1.7 Reaktionen des koordinierten Fulminatliganden

Im Vergleich zu den bisher bekannten Fulminatokomplexen ist trans-(Ph_3P) $_2\text{Pt}(\text{CNO})_2$ -wegen seiner einfachen und gefahrlosen Bildung aus Triphenylphosphin-Platin(0)-Komplexen und Nitromethan und aufgrund seiner ungewöhnlich hohen kinetischen Stabilität- zum Studium der Chemie des koordinierten Fulminations besonders geeignet.

1.7.1 Isomerisierung Fulminat $\longrightarrow$ Isocyanat

Fulminatokomplexe und organische Nitriloxide isomerisieren thermisch oder photochemisch zu den thermodynamisch stabileren Isocyanaten. So wandeln sich Diphenylthalliumfulminat, Triphenylsilyl- und Triphenylbleifulminat beim trockenen Erhitzen in die isomeren Isocyanate um (Lit.26,27). $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{CNO}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ zersetzt sich am Tageslicht und bei Raumtemperatur allmählich unter Bildung von Cyanat. Eine INDO-Rechnung (Intermediate Neglect of Differential Overlap) weist auf die intermediäre Bildung eines Oxazirinyll-Ringes bei der Isomerisierung Fulminat $\longrightarrow$ Cyanat hin (Lit.28). Auch die Umlagerung von Nitriloxiden verläuft intramolekular und ohne Bildung von Ionenpaaren (Lit.29). Allerdings konkurriert bei der Thermolyse von Nitriloxiden eine Dimerisierung zu 1,2,5-Oxadiazolen (Furoxane) mit der Umlagerung zum Cyanat und

zwar zunehmend mit geringerer thermischer Stabilität des Nitriloxids (Lit.30,31).

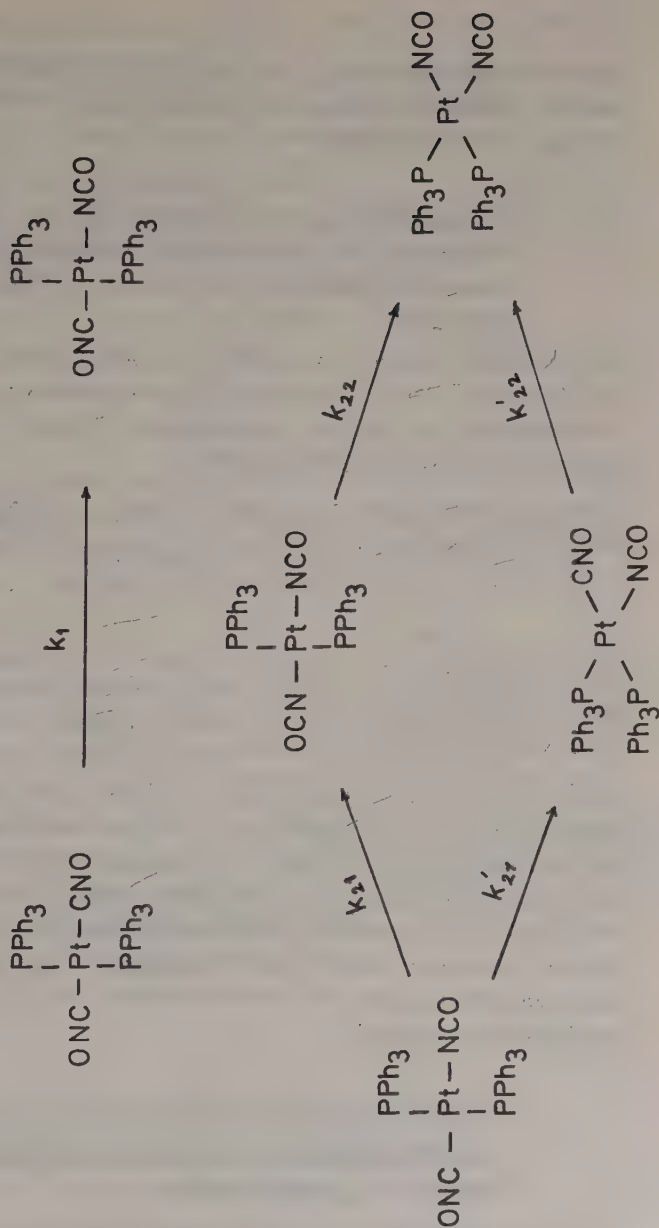
Bei Fulminatokomplexen konnte eine Dimerisierung bisher nicht erreicht werden.

1.7.1.1 Thermische Isomerisierung von trans-Di-fulminato-bis(triphenylphosphin)platin(II) zu cis-Diisocyanato-bis(triphenylphosphin)-platin(II)

Trans- $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CNO})_2 \cdot \text{CHCl}_3$ bildet eine sehr stabile kristalline Verbindung mit scharfem Schmelzpunkt bei 300° . In Nujol-Suspension verläuft die Isomerisierung zum Cyanatokomplex erst oberhalb 200° mit merklicher Geschwindigkeit. Im IR-Spektrum tritt anfangs eine $\nu_{\text{as}}\text{NCO}$ -Bande bei 2260cm^{-1} auf, die dem trans- $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CNO})(\text{NCO})$ -Komplex zugeordnet wird. Im Verlauf der Umlagerung sinkt das Maximum der Cyanatbande bei zunehmender Intensität auf den Wert der $\nu_{\text{as}}\text{NCO}$ von cis- $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{NCO})_2$ bei 2238cm^{-1} ab.

Die Formulierung der Zwischenstufe $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CNO})(\text{NCO})$ als trans-Isomeres wird gestützt durch Vergleich mit dem analogen Komplex $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CN})(\text{NCO})$, der nach dem ^{31}P NMR-Spektrum ausschließlich in der trans-Form vorliegt. Die $\nu_{\text{as}}\text{NCO}$ -Schwingung des gemischten Cyano-komplexes ist ebenfalls um $\sim 20\text{cm}^{-1}$ gegenüber dem Di-isocyanato-Komplex nach höheren Wellenzahlen verschoben. Bestimmend für die Konfiguration ist in beiden Fällen der starke trans-Effekt des Cyanid- und Fulminatliganden.

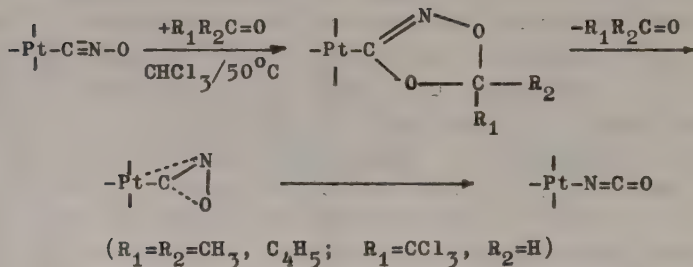
Die Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 liegen in der gleichen Größenordnung, da für $k_1 \ll k_2$ die erste Zwischenstufe sich nicht meßbar anreichern könnte, im Falle von $k_1 \gg k_2$ müßte der gemischte trans-Komplex ohne größeren $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{NCO})_2$ -Anteil isolierbar sein.



Über die Konstanten k_{21} , k_{22} , k_{21}' , k_{22}' kann keine Aussage gemacht werden, doch ist der Weg über k_{21}' und k_{22}' unwahrscheinlich (trans-Effekt).

1.7.1.2 Katalytische Isomerisierung $\text{CNO} \rightarrow \text{NCO}$ in Gegenwart von organischen Carbonyl-Verbindungen ; intermediäre Bildung von Dioxazol-Komplexen

Die thermisch schwer erreichbare Isomerisierung zu $\text{cis}-(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{NCO})_2$ erfolgt in Gegenwart von Carbonyl-Verbindungen wie Aceton, Benzophenon, Chloral unter wesentlich mildereren Bedingungen:

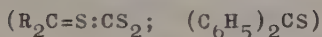
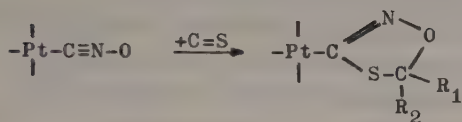


Diese katalytische Isomerisierung läßt sich zwanglos über eine 2+3=5 Cycloaddition (Lit.32) der Carbonylgruppe an dem Fulminatliganden zum Dioxazol-Fünfring erklären. Der Ring zerfällt unter Rückbildung der Carbonylverbindung zum stabilen Isocyanato-Komplex. Auch bei dieser Reaktion kann IR-spektroskopisch intermediär der gemischte Fulminatoisocyanato-Komplex $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CNO})(\text{NCO})$ nachgewiesen werden.

1.7.2 Reaktion von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCNO})_2$ mit organischen Thioverbindungen: Isothiocyanato-Komplexe über 1.4.2 Oxathiazolate

Auch die Bildung von Isothiocyanato-Komplexen bei der Umsetzung von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CNO})_2$ mit Schwefelkohlenstoff

oder Thiobenzophenon kann auf eine 2+3=5-Cycloaddition zurückgeführt werden.

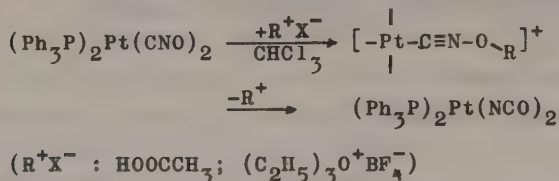


Das entstehende Produkt ist bei der Reaktion mit $\text{Ph}_2\text{C}=\text{S}$ ein Gemisch aus $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{NCS})_2$, $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{NCS})(\text{NCO})$ und $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{NCO})_2$, da während der Reaktion Benzophenon entsteht, das seinerseits Fulminat in Isocyanat überführt.

Dar Fulminatligand verhält sich somit in $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CNO})_2$ gegenüber Carbonyl- und Thiocarbonylverbindungen wie die CNO-Gruppe in organischen Nitriloxiden, die nach Huisgen mit Aldehyden, Ketonen und Thioketonen 1,2,4 Dioxazole bzw. 1,4,2 Oxathiazole bilden (Lit.33,34). Allerdings sind die 3-metallsubstituierten Fünfringheterocyclen wesentlich instabiler als die organischen Derivate, die erst bei höherer Temperatur in Iso(thio)cyanate und Carbonylverbindungen zerfallen.

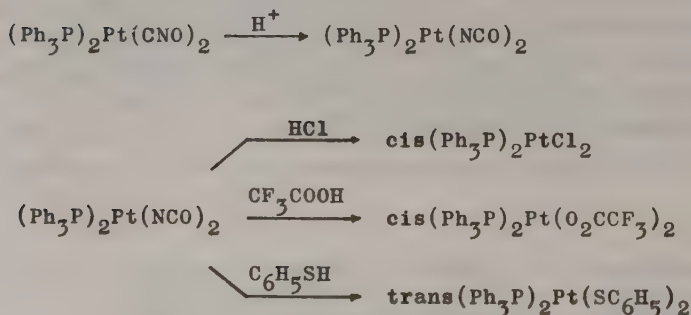
1.7.3 Versuche zur Stabilisierung von "Knallsäure-äther" oder Iso-Knallsäure am Platin

Isomerisierung Fulminat $\longrightarrow$ Isocyanat wurde auch bei Versuchen, die bisher unbekannten "Knallsäureäther" oder die Isoknallsäure am Metall zu stabilisieren $[M-C\equiv N-O-R; R=H, C_2H_5 \text{ (Lit.35)}]$ festgestellt.



Nach diesen Ergebnissen sind auch die früher bei der Reaktion von $Fe(phen)_2(CNO)_2$ und $Fe(bipy)_2(CNO)_2$ mit der Lewis-Säure BF_3 erhaltenen Addukte (Lit.36) ebenfalls als Isocyanatokomplexe $Fe(L-L)_2(NCO)_2 \cdot 2 BF_3$ zu formulieren.

Dagegen erfolgt bei Verwendung von Säuren HX , wie CF_3COOH , HCl , C_6H_5SH Substitution von CNO gegen X :



Daraus folgt: Säuren deren Anionen zur Koordination an Platin nicht geeignet sind, wie CH_3COOH , HBF_4 , $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}]\text{BF}_4$ katalysieren die Umlagerung $\text{CNO} \rightarrow \text{NCO}$ durch Schwächung der Pt-C Bindung bei der Protonierung (Isoknallsäure). Protonensäuren wie HCl , CF_3COOH , $\text{C}_6\text{H}_5\text{-SH}$, deren Anionen stabile Komplexe der Form $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtX}_2$ bilden können, verdrängen nach der Umlagerung den Isocyanatliganden vom Metall.

1.7.4 Reduktion mit Phosphinen zu Cyanokomplexen

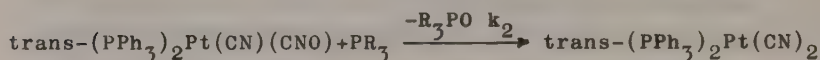
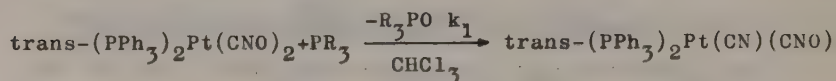
Die große Analogie im komplexchemischen Verhalten des Fulminat- und Cyanid-Ions legt eine Untersuchung der genetischen Beziehungen zwischen Fulminat und Cyanokomplexen nahe. Bereits in der klassischen Literatur über die Knallsäure wurde über das Entstehen von Blausäure bei der Säurezersetzung von Fulminaten berichtet (Lit.37); nach Schischkoff (Lit.38) tritt HCN besonders in Gegenwart von Eisen(II)-sulfat auf. Tatsächlich wird Hexafulminatoferrat(II) in alkalischer Lösung durch $\text{Fe}(\text{OH})_2$ quantitativ zu Hexacyanoferrat(II) reduziert (Lit.39). Die Aktivität eines mit radioaktivem ^{59}Fe markierten Fulminato-Komplexes findet sich nach der Reduktion praktisch quantitativ im Cyano-Komplex, was auf eine Reduktion $\text{CNO} \rightarrow \text{CN}$ ohne Lösung der Fe-C Bindung hinweist (Lit.39).

Ebenso wird $[\text{Ni}(\text{CNO})_4]^{2-}$ in wäßriger Lösung mit Natriumamalgam zu Cyanokomplexen $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ und $[\text{Ni}_2(\text{CN})_6]^{2-}$ reduziert (Lit.39).

Auch organische Nitriloxide können leicht in Nitrile übergeführt werden. Von Wieland et al. wurde die Reduktion mit Zinkstaub in Essigsäure bzw. mit Zinn und Salzsäure berichtet (Lit.40,41). Als besonders effektiv und spezifisch erwies sich kürzlich die Reaktion von Nitriloxiden mit dreiwertigen Phosphorverbindungen. Trialkyl- und arylphosphine, sowie Trialkylphosphite reagieren

oft schon bei 0° quantitativ zu Nitril und Phosphin-oxid (Lit.42,43); selbst das instabile Oxalsäurebis-nitriloxid konnte nach dieser Methode zum Dicyan reduziert werden (Lit.45).

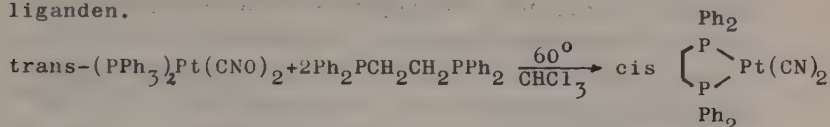
Platin-fulminato-Komplexe können ebenfalls unter relativ milden Bedingungen zu den entsprechenden Cyano-komplexen reduziert werden.



($\text{PR}_3 = \text{PPh}_3, \text{POEt}_3$)

Dabei wirkt Triäthylphosphit (entsprechend der Abstufung der Redoxpotentiale) wesentlich stärker reduzierend als Triphenylphosphin und reagiert bereits bei 30°C. Der zweistufige Reaktionsverlauf kann IR-spektroskopisch bequem verfolgt werden. Bei der Reaktion von $[\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}]_2\text{Pt}(\text{CNO})_2$ mit $\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}$ tritt zunächst eine scharfe Absorption $\nu_{\text{CN}}=2136\text{cm}^{-1}$ auf. Die Intensität dieser Bande durchläuft ein Maximum und strebt im weiteren Verlauf der Reaktion gegen Null. Gleichzeitig erscheint eine zweite Cyanidschwingung, zunächst als Schulter bei 2127cm^{-1} , deren Intensität während der Reaktion monoton ansteigt. Im Reaktionsprodukt findet man eine symmetrische Bande bei 2127cm^{-1} , d.h. die Schwingung bei höherer Wellenzahl ist ν_{CN} des gemischten Zwischenproduktes $\text{trans}[\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}]_2\text{Pt}(\text{CN})(\text{CNO})$. Die Bande bei 2136cm^{-1} wird dem $\text{trans}[\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}]_2\text{Pt}(\text{CN})_2$ -Komplex zugeordnet (die trans-Konfiguration ergibt sich aus der symmetrischen Bandenform, für das cis-Isomere mit Punktgruppe C_{2v} sind zwei ν_{CN} -Schwingungen der Rassen A_1 und B_1 zu erwarten).

Die Umsetzung von $\text{trans}(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{CNO})_2$ mit der doppelten molaren Menge des zweizähligen Phosphins 1.2 Bis-(diphenylphosphino)äthan erfolgt unter Reduktion $\text{CNO} \rightarrow \text{CN}$ und Substitution der Triphenylphosphinliganden.



Im IR-Spektrum wurde, wie für cis-Komplexe zu erwarten, eine aufgespaltene Cyanidbande gefunden.

1.7.5 Substitution von CNO durch CN: Darstellung von Tetraphenylarsoniumfulminat aus $\text{trans}-(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CNO})_2$

Durch den außerordentlich "starken" Cyano-Liganden kann Fulminat in $\text{trans}-(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CNO})_2$ aus dem Komplex verdrängt werden. Bei Verwendung von Tetraphenylarsoniumcyanid ist die Reaktion in Chloroform in homogener Phase möglich. Voraussetzung für das Gelingen der Substitution ist die sorgfältige Vermeidung von Säurespuren im Lösungsmittel (sonst Bildung von Isocyanat). Kleine Mengen $[\text{AsPh}_4]\text{CNO}$ können auf diesem zwar etwas umständlichen Weg gefahrlos dargestellt werden.

Der Versuch über eine $3+2=5$ Cycloaddition von komplexgebundenem Fulminat und einem Nitril einen Oxadiazolat-Komplex zu erhalten -durch Erhitzen einer Lösung von $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{CNO})_2$ in Benzonitril- führte stattdessen zu einem Cyano-Benzonitrilkomplex; vermutlich auf folgendem Weg: $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{CNO})_2 + 2\text{PhCN} \rightarrow (\text{PhCN})_2\text{Pt}(\text{CN})_2 + 2\text{Ph}_3\text{PO}$

1.7.6 Darstellung einiger phosphinhaltiger Fulminato- komplexe durch Metathesis mit $(\text{Ph}_4\text{As})\text{CNO}$

Die Stabilität der CNO-Gruppe ist sehr stark abhängig von der chemischen Umgebung. Im Gegensatz zu den stabilen Alkaliaziden sind Alkalifulminate extrem stoß- und temperaturempfindliche Substanzen. Mit Hilfe von großvolumigen Kationen, wie Ph_4As^+ konnte in den letzten Jahren das Fulminat wie auch eine Vielzahl von homogenen Schwermetallfulminatokomplexen in stabiler Form gefaßt werden (Lit.46). Ebenso führt der Einbau voluminöser Liganden wie o-Phenanthrolin, Triphenylphosphin etc. durch "Verdünnung" zu stabilen und gut kristallisierbaren, gemischten Fulminatometall-Komplexen (Lit.46).

Bisher wurden phosphinhaltige Fulminatokomplexe der Platinmetall-Gruppe durch Umsetzung der homogenen Fulminatokomplexe (aus NaCNO) mit einer alkoholischen Lösung des entsprechenden Phosphins erhalten (Lit.46). Diese Methode ist mit zwei wesentlichen Nachteilen behaftet:

1. Alkalifulminate sind nur über Quecksilberfulminat zugänglich und ihre Darstellung und Handhabung erfordert besondere Vorsicht.
2. Parallel zur Substitution von CNO^- durch Phosphin kann auch Reduktion des komplexgebundenen Fulminats zum Cyanid erfolgen. Beide Nachteile können umgangen werden durch Umsetzung der gemischten Halogeno-phosphin-Komplexe mit Tetraphenylarsoniumfulminat.

Der Austausch von Halogenid durch CNO^- in cis-Dihalogenodiphosphinplatinkomplexen und die cis-trans Umlagerung erfolgen rasch und quantitativ. Ein geringer Überschuß von $(\text{Ph}_4\text{As})\text{CNO}$ stört nicht, da koordiniertes Phosphin nicht durch Fulminat substituiert wird. Das gebildete $(\text{Ph}_4\text{As})\text{Cl}$ kann durch Auswaschen mit Wasser bequem entfernt werden.

Die Metathesisreaktion wurde angewendet auf einige phosphin-, arsin- und stibinhaltige Komplexe des Platins und Palladiums, auf gemischte Triphenylphosphin - platin-Komplexe $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtXY}$ ($\text{X} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{CN}, \text{NCO}$; $\text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$), sowie auf $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}$.

Schwingungsspektren

Die Schwingungsspektren von Fulminato-Komplexen sind außerordentlich charakteristisch (Lit. 46, 47-52).

Aufgrund der $2\nu_{\text{s}}$, ν_{as} und $\nu_{\text{s}}\text{CNO}$ -Schwingung können die Verbindungen leicht identifiziert werden.

Die untersuchten Verbindungen lassen folgende Gesetzmäßigkeiten erkennen:

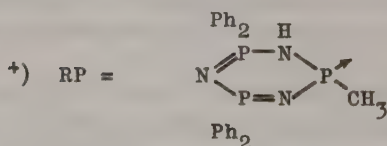
1. In der Richtung $\text{Pt} > \text{Pd} > \text{Ni}$ nehmen die Frequenzen ν_{as} und $\nu_{\text{s}}\text{CNO}$ bei analogen Verbindungen (ebenso wie die entsprechenden homogenen Fulminato-Komplexe) (Lit. 46) ab; das bedeutet, der σ -Bindungscharakter steigt bei den edleren Metallen (σ -Bindung: gefülltes $2s2p$ Orbital des CNO-Kohlenstoffs $\rightarrow$ leeres $5d6s6p^2$ Orbital des Platins). Parallel zum kovalenten Charakter werden die Verbindungen auch thermisch stabiler.
2. Mit zunehmender Basizität, d.h. mit abnehmender π -Akzeptorfähigkeit der beiden zum CNO cis-ständigen Phosphinliganden sinken die Frequenzen ν_{as} und $\nu_{\text{s}}\text{CNO}$ bei trans-Difulminato-diphosphin-palladium- und platinkomplexen monoton ab^{*)}. Dieser cis-Effekt kann durch eine Zunahme der π -Rückbindung aus gefüllten d-Orbitalen des Metalls in antibindende π^* -Orbitale des Fulminats erklärt werden. Bei cis-Diazido-diphosphino-Platin(II)-Komplexen wurde ein entgegengesetzter Trend beobachtet (Lit. 53): Zunahme von ν_{as}

^{*)} Dagegen fanden M. Yamatawa et al. bei 4-X-2,6-Dimethylphenylnitriloxiden ($\text{X} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{CH}_3\text{O}, \text{Br}$) $\nu_{\text{as}}\text{CNO}$ konstant im Intervall $2289 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ (Lit. 55).

Tab.II: IR-Spektren der Fulminatokomplexe [cm^{-1}]
(aufgenommen in Chloroformlösung)

	$2\nu_{\text{as}} \text{CNO}$	$\nu_{\text{as}} \text{CNO}$	$\nu_{\text{s}} \text{CNO}$
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CNO})_2$	2325	2189	1153
$(\text{BuPh}_2\text{P})_2\text{Pt}(\text{CNO})_2$	2317	2185	1146
$(\text{Bu}_2\text{PhP})_2\text{Pt}(\text{CNO})_2$	2313	2183	1142
$(\text{Bu}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CNO})_2$	2310	2177	1137
$(\text{RP})_2\text{Pt}(\text{CNO})_2^+$		2173	1123
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{CNO})_2$	2317	2172	1155
$(\text{BuPh}_2\text{P})_2\text{Pd}(\text{CNO})_2$	2313	2170	1151
$(\text{Bu}_2\text{PhP})_2\text{Pd}(\text{CNO})_2$	2310	2166	1146
$(\text{Bu}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{CNO})_2$	2305	2164	1142
$(\text{Ph}_3\text{As})_2\text{Pt}(\text{CNO})_2$		2181	1121
$(\text{Ph}_3\text{Sb})_2\text{Pt}(\text{CNO})_2$		2180,5	1118
$(\text{Ph}_3\text{As})_2\text{Pd}(\text{CNO})_2$		2166	1122
$(\text{Ph}_3\text{Sb})_2\text{Pd}(\text{CNO})_2$		2166	-
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{H})\text{CNO}$		2129	1129
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CH}_3)\text{CNO}$		2162	1153
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CN})\text{CNO}$		2188	1153
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{NCO})\text{CNO}$		2189	1153
$[\text{Ph}(\text{CH}_3)_2\text{P}]_2\text{Pt}(\text{CNO})_2$	2315	2183	1143
$[\text{Ph}(\text{CH}_3)_2\text{P}]_2\text{Pt}(\text{CN})\text{CNO}$		2183	
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{CNO}$	2283	2147	

Die δ_{CNO} Schwingungen aller vermessenen Verbindungen liegen bei 475 und 463 cm^{-1} .



Wir danken Herrn Dipl.-Chem.K.Blank für eine Probe des Phosphins.

und ν_{N_3} in Richtung $\text{PPh}_3 < \text{PBuPh}_2 < \text{PBu}_2\text{Ph} < \text{PBu}_3$, wofür eine steigende π -Donorwirkung in der entgegengesetzten Richtung verantwortlich gemacht wird (CNO guter π -Akzeptor; N_3 schwacher π -Akzeptor, guter π -Donor). Durch diesen "Pufferungseffekt" wird die Elektronendichte am Metall bei Variation des Phosphinliganden durch π -Wechselwirkung mit CNO (bzw. N_3) konstant gehalten. XPS-Messungen an verschiedenen Platin(II)-Komplexen weisen ebenfalls auf konstante Ladung des Metalls hin (Lit. 54).

3. Bei gemischten Komplexen $(\text{PPh}_3)_2\text{PtX}(\text{CNO})$ ($\text{X} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{CN}, \text{NCO}$) ist im Falle von CN und NCO $\nu_{\text{as}}\text{CNO}$ gegenüber dem analogen Difulminatokomplex nicht verschoben. Dagegen erscheint für $\text{X} = \text{H}, \text{CH}_3$ $\nu_{\text{as}}\text{CNO}$ bei wesentlich kleineren Wellenzahlen. Beide Liganden können keine π -Bindung zum Platin ausbilden. Im Hydridokomplex ist eine zusätzliche Verschiebung durch Kopplung mit $\nu_{\text{Pt-H}}$ anzunehmen. Wir führen die Frequenzabnahme auf erhöhte $d\pi$ -Bindung Platin $\rightarrow$ Fulminat zurück.

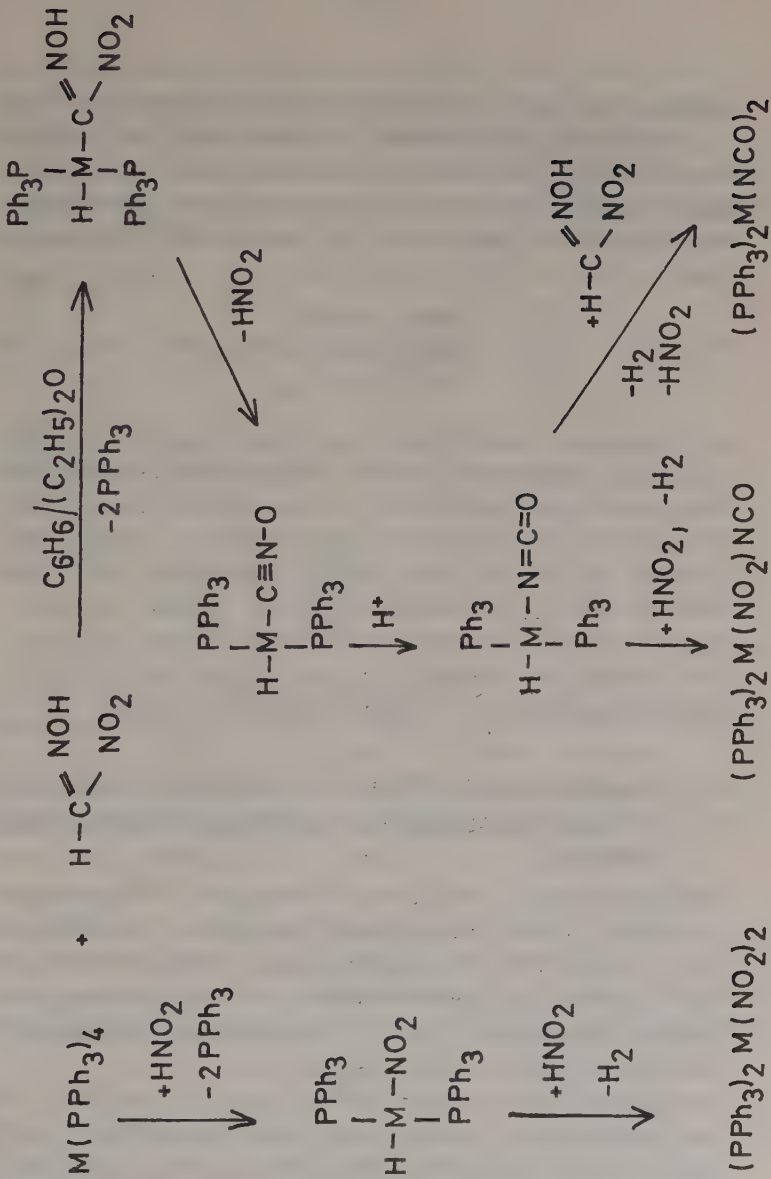
2 Reaktionen von Triphenylphosphin-platin(0) und -palladium(0)-Komplexen mit Derivaten des Nitromethans

2.1 Reaktion mit Nitroessigsäure

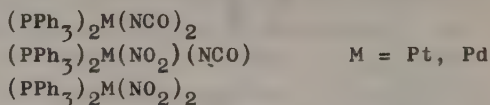
Auf der Suche nach Derivaten des Nitromethans, die Fulminatokomplexe unter milderer Bedingungen bilden würden, bot sich Nitroessigsäure an (Lit.56). Da diese starke Carbonsäure leicht decarboxyliert, wurde bei primärer Bildung eines Hydridonitroacetatkomplexes und anschließender Kohlendioxidabspaltung der Hydridonitromethanidkomplex erwartet. Aufgrund der hohen Acidität der Nitroessigsäure sollte dieser Weg leichter als Nitromethan zu Nitromethanid-bzw. Fulminatokomplexen führen. Die Reaktion wurde in Benzol-Äther-Gemisch unter N_2 -Schutzgas durchgeführt. Als Reaktionsprodukt wurde jedoch der Carbonatokomplex $(PPh_3)_2PtCO_3$ isoliert. Der Carbonatoligand entsteht vermutlich aus CO_2 (aus Nitroessigsäure durch Decarboxylierung) und Oxidation des labilen CO_2 -Komplexes durch weitere Nitroessigsäure oder Spuren Sauerstoff.

2.2 Reaktion von $Pt(PPh_3)_4$ und $Pd(PPh_3)_4$ mit Methyl-nitrolsäure: Nitro-isocyanato-Komplexe

Bei der Bildung von Quecksilberfulminat aus metallischem Hg, Äthanol und Salpetersäure wird der Alkohol unter der Einwirkung von HNO_3 und nitrosen Gasen über vier Zwischenstufen (Acetaldehyd Isonitrosoacetaldehyd, Isonitroessigsäure, Oxal-mononitrolsäure) zur Methylnitrolsäure oxidiert, die unter Verlust von HNO_2 in Knallsäure übergeht (Lit.57,58,59). Dieser von H.Wieland formulierte Mechanismus wird gestützt durch die Tatsache, daß jeder der angegebenen intermediären Produkte Äthanol unter gleichen Reaktionsbedingungen ersetzen kann. In Analogie zur Reaktion mit Nitromethan ist, bei Verwendung von



Methylnitrolsäure, die Bildung eines gemischten Nitro-fulminatokomplexes denkbar. Die Umsetzung von $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ bzw. $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ mit Methylnitrolsäure lieferte, wegen der Säureempfindlichkeit des an diese Metalle gebundenen CNO-Liganden (s.Kapitel 1.7.4), keinen Nitro-fulminato-Komplex, sondern ein Gemisch aus



Im Rohprodukt wurden außerdem IR-spektroskopisch Cyano-komplexe nachgewiesen. Da bei der niedrigen Reaktions-temperatur eine Reduktion von intermediär gebildetem Fulminat durch Triphenylphosphin nicht in Frage kommt, scheint das Cyanid durch oxidative Addition von Nitro-cyan an $\text{M}(\text{PPh}_3)_4$ entstanden zu sein, dessen Bildung durch Wasserabspaltung aus Methylnitrolsäure möglich ist, analog zur Darstellung von Nitroessigsäurenitril aus Methazonsäure (Nitroacetaldoxim) (Lit.60).

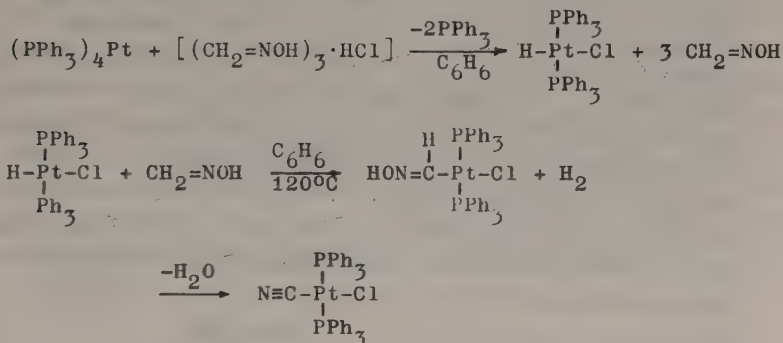
2.3 Reaktion von $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ mit Formaldoximhydrochlorid Bildung von trans-Chloro-cyano-bis(triphenylphosphin) platin(II)

Dehydratisierungsreaktionen von Oximen erfolgen unter Einwirkung wasserentziehender Reagentien (wie Säureanhydride, Säurechloride, Phosphorpentoxid, Phenylisocyanat) zu Nitrilen bzw. bei Benzaldoximen mit Tosylchlorid in einer Beckmann-Umlagerung 2.Art zu Isonitrilen. Besonders leicht reagieren β (anti) Aldoxime (Lit.61).

Analog zur Reaktion von $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ mit Nitromethan sollte aus Formaldoxim (Lit.62) unter Wasserabspaltung ein Cyano-Komplex entstehen. Wegen der geringen Stabilität freien Formaldoxims, selbst in verdünnter Lösung, wurde das stabi-

lere Formaldoximhydrochlorid $[(\text{CH}_2 = \text{NOH})_3 \cdot \text{HCl}]$ eingesetzt. In Gegenwart von Basen kann aus diesem leicht zugänglichen Salz monomeres Formaldoxim freigesetzt werden. Die Umsetzung wurde in einem Bombenrohr in absolutem Benzol als Lösungsmittel bei einer Temperatur von konstant 120°C durchgeführt (Reaktionszeit 24 Stdn.).

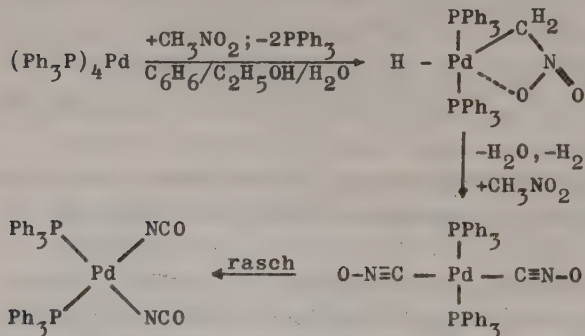
Mechanismus:



Der isolierte gemischte Chloro-cyano-platin(II)-Komplex ist mit der aus $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ durch oxidative Addition von Chlorcyan erhaltenen Verbindung identisch, deren trans-Konfiguration aus ^{31}P NMR-spektroskopischen Untersuchungen und IR-Intensitätsmessungen der homologen Reihe $\text{trans}(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{X})\text{CN}$ gesichert ist (vergl. Kap. II: Oxidative Addition von Halogencyanen). Ferner stützt die Bildung von $(\text{PPh}_3)_2\text{PtCl}(\text{CN})$ aus Hydrido-chlorobis(triphenylphosphin)-platin(II) und dem Reduktionsprodukt des Nitromethans, Formaldoxim, den vorgeschlagenen Mechanismus bei der Darstellung des Difulminatokomplexes.

3.1 Reaktion von Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) mit Nitromethan: Di-isocyanato-bis(triphenylphosphin) palladium(II)

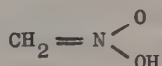
$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ist relativ zu seinen Platinhomologen thermisch wesentlich labiler und nimmt auch im Hinblick auf seine Oxidationsempfindlichkeit eine Mittelstellung zwischen $\text{Pt}(\text{PR}_3)_4$ und $\text{Ni}(\text{PR}_3)_4$ ein. Ebenso sind d^8 -Komplexe $(\text{PR}_3)_2\text{PdX}_2$ kinetisch instabiler als entsprechende Platinverbindungen. Die Umsetzung von $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ unter strengem Ausschluß von Luftsauerstoff in N_2 gesättigtem Lösungsmittelgemisch (1:1:1:3) führt schon nach 10 stündigem Erhitzen auf 80° überwiegend zu Zersetzungsprodukten. Aus der dunkelbraunen Suspension kann nur in $\sim 10\%$ Ausbeute der Di-isocyanato-bis(triphenylphosphin)palladium(II)-Komplex isoliert werden.



Der erwartete Fulminatokomplex ist im isolierten Produkt IR-spektroskopisch auch nicht in Spuren nachweisbar; d.h. die Aktivierungsenergie der Umlagerung $\text{CNO} \rightarrow \text{NCO}$ bei der Palladiumverbindung ist wesentlich niedriger als bei Koordination von CNO an Platin. Die Reduktionsreaktion zum Cyanokomplex durch Triphenylphosphin wird dagegen beim Übergang von Platin zum Palladium nicht merklich beschleunigt; $\text{trans}-(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{CN})_2$ ist ebenfalls nicht im Produkt enthalten.

3.2 Reaktion von Chloro-tris(triphenylphosphin)rhodium(I) mit Nitromethan: Bildung von Chloro-carbonyl-bis(triphenylphosphin)rhodium(I)

Zur Abgrenzung der Anwendbarkeit der Fulminatsynthese aus Nitromethan wurden auch d^8 -Komplexe des Rhodiums und Iridiums untersucht. Der bekannte katalytisch aktive Komplex $(PPh_3)_3RhCl$ wurde in einem heterogenen Gemisch aus Wasser und Nitromethan im Volumenverhältnis (1:10) umgesetzt. Alkohol konnte in diesem Fall nicht als Lösungsvermittler verwendet werden, da $(PPh_3)_3RhCl$ unter Decarbonylierung des Alkohols zum Carbonylkomplex $(Ph_3P)_2Rh(CO)Cl$ reagiert. Überraschenderweise entsteht auch ohne Alkohol beim 2 tägigen Rückflußkochen in Stickstoffatmosphäre und unter Ausschluß von Licht $(PPh_3)_2Rh(CO)Cl$. Leichter einsichtig wird dieses Ergebnis, wenn man Nitromethan in der aci-Form



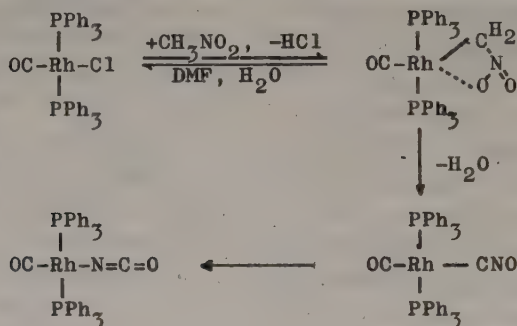
als Derivat des Formaldehyds auffaßt, der leicht mit $(PPh_3)_3RhCl$ die Rhodium-carbonylverbindung liefert.

3.3 Reaktion von trans-Chloro-carbonyl-bis(triphenylphosphin)-rhodium mit Nitromethan: trans-Isocyanato-carbonyl-bis(triphenylphosphin)rhodium

Die Umsetzung von $(PPh_3)_2Rh(CO)Cl$ im Gemisch Wasser, Äthanol, Benzol, Nitromethan im Volumenverhältnis 1:1:1:3 führte auch nach längeren Reaktionszeiten von bis zu fünf Tagen unter Rückfluß nicht zu den erhofften Fulminatkomplexen $(PPh_3)_2Rh(CNO)_2(CO)Cl$ bzw. $trans-(PPh_3)_2Rh(CO)(CNO)$. Das Reaktionsprodukt bestand aus nahezu reiner Ausgangsverbindung; IR-spektroskopisch konnte lediglich bei $2237cm^{-1}$ eine neue Bande mit sehr geringer Intensität festgestellt werden. Die Lage der Bande deutete auf das Vorliegen des

Isocyanatokomplexes $(PPh_3)_2Rh(CO)NCO$ in einer Konzentration von etwa ein bis zwei Prozent hin.

Folgender Bildungsweg wird zur Diskussion gestellt :



Der postulierte Mechanismus enthält als reversiblen Reaktionsschritt die reduktive Abspaltung von Chlorwasserstoff aus dem primären Hydrido-chloro-nitromethanid-rhodium(III)-Komplex.

Zur Prüfung dieser Hypothese wurde der Versuch in einem stärker basischen Medium wiederholt. Ein Gemisch aus Wasser, Dimethylformamid und Nitromethan im Volumenverhältnis (1:1:2) erfüllte am besten die geforderten Solvenseigenschaften. Dimethylformamid übernimmt die Rolle des Lösungsvermittlers zwischen Wasser und Nitromethan (d.h. das Gemisch ist im angegebenen Verhältnis einphasig) und fördert zugleich als Hilfsbase die HCl-Abspaltung. Die hohe Nitromethankonzentration sollte, wie bei der Reaktion mit $Pt(PPh_3)_4$, den ersten Reaktionsschritt thermodynamisch begünstigen.

Tatsächlich gelang es in diesem Medium, den Isocyanatokomplex bis auf etwa 25% anzureichern. Längere Reaktionszeiten führten zur Zersetzung sowohl der Ausgangsverbindung, als auch des Produkts. Die Trennung des $(PPh_3)_4Rh(CO)(NCO)$ von nicht umgesetztem $(PPh_3)_2Rh(CO)Cl$ gelingt jedoch chromatographisch an Kieselgel, mit Essigester als Laufmittel.

3.4 Reaktion von Chloro-carbonyl-bis(triphenylphosphin)-Iridium mit Nitromethan

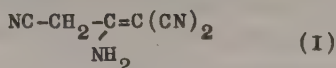
Die analoge Reaktion von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$ mit Nitromethan in Dimethylformamid, Wasser unter N_2 nahm überraschenderweise einen anderen Verlauf. Nach einer Woche Reaktionszeit unter Rückfluß wurde als Hauptprodukt in guter Ausbeute eine schwerlösliche, feinkristalline Substanz isoliert. Das IR-Spektrum zeigte ν_{CO} bei 1972cm^{-1} , die charakteristischen Banden von koordiniertem Triphenylphosphin erschienen gegenüber der "Vaska"-Verbindung unverändert, die $\nu_{\text{Ir-Cl}}$ Schwingung fehlte; dagegen wurden drei neue intensive Banden bei $\nu=2162, 2155, 2121\text{cm}^{-1}$ gefunden, sowie zwei schwache, breite Banden bei $845; 820\text{cm}^{-1}$ (in KBr). Bei Verlängerung der Reaktionszeit auf 14 Tage trat eine zusätzliche schwache Bande bei 2250cm^{-1} auf, die auf Bildung von wenig trans- $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{NCO}$ ($<5\%$ im Produktgemisch) hinweist.

Die Analyse ergab ein C:H:N:O:P:Ir Verhältnis von 34:30:2:1:2:1; Chlorid war nicht mehr im Produkt enthalten.

Die ν_{CO} Frequenz liegt im Bereich planarer vierfach bzw. trigonal-bipyramidal, fünffach koordinierter Ir^{I} -Komplexe. Die Banden bei 830cm^{-1} werden $\nu_{\text{Ir-H}}$ Schwingungen zugeordnet (d.h. Chlorid wurde durch Hydrid substituiert). Für die drei Banden oberhalb 2000cm^{-1} kommen $\nu_{\text{Ir-H}}$, ν_{N_2} und ν_{CN} in Frage; NCO bzw. CNO scheiden aufgrund der O-Analyse (nur ein CO-Sauerstoff pro Ir) sowie wegen des Fehlens der $\nu_{\text{s NCO}}$ bzw. CNO Schwingungen im IR Spektrum aus. Cyanid erscheint ebenfalls unwahrscheinlich, da ν_{CN} in Ir-CN-Komplexen allgemein mit sehr geringer Intensität auftritt; zudem müßte es sich wegen des Ir:N Verhältnisses 1:2 um einen Dicyano-hydrido-Komplex handeln, für den jedoch eine ν_{CO} -Frequenz von 2000 bis 2100cm^{-1} zu erwarten ist. Nach den bisherigen Ergebnissen könnte es sich um einen Ir- N_2 -Komplex der ungefähren Zusammensetzung $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})(\text{H})\text{N}_2$ handeln. Zur eindeutigen Klärung sind jedoch noch weitere Untersuchungen nötig, da vor allem die große Stabilität für einen N_2 -Komplex sehr ungewöhnlich wäre.

4. Katalytische Dimerisierung von Malodinitril mit Tetrakis(triphenylphosphin)palladium und -Platin

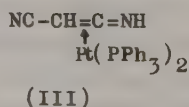
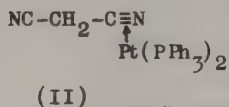
Malonsäuredinitril ist hinsichtlich seiner C-H-Acidität mit Nitromethan vergleichbar (pK_a in wäbrigem Medium: Nitromethan 10,2; Malonsäuredinitril 11,2) (Lit.63). Bei der Reaktion von $CH_2(CN)_2$ mit $Pt(PPh_3)_4$ in Benzol ließ sich ein Dicyanomethanido-Komplex $(PPh_3)_2Pt(H)[CH(CN)_2]$ bzw. ein Cyanketenimido-Komplex $(PPh_3)_2Pt(H)[N=C=C(H)CN]$ nicht nachweisen. Bei großem Malodinitrilüberschuß wurde dimeres Malodinitril (1.1.3-Tricyano-2-amino-1-propen)(I) isoliert.



Weitere Untersuchungen zeigten, daß die Dimerisierung von Malodinitril schon mit katalytischen Mengen an $Pt(PPh_3)_4$ oder der entsprechenden Palladium(0)-Verbindung $Pd(PPh_3)_4$ bei 50° in Ausbeuten bis zu 80% erfolgt.

Dimeres Malodinitril entsteht allgemein bei der Einwirkung sehr starker Basen über ein Dicyanomethanid-Carbanion, das nucleophil am C-Atom der CN-Gruppe eines weiteren Malodinitrilmoleküls angreift. Die freie Verbindung wird aus dem gebildeten Salz mit starken Säuren erhalten (Lit.64).

Wir nehmen an, daß die Aktivierung eines Malodinitrilmoleküls in der hier beschriebenen Reaktion über einen π -Komplex(II) oder (III) erfolgt. Stabile Verbindungen

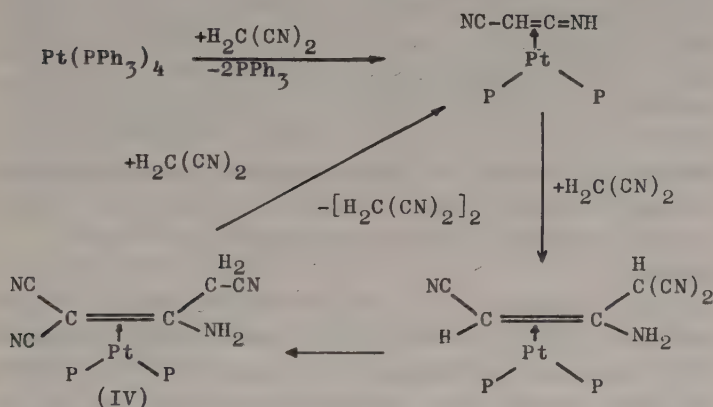


vom Typ (II) [z.B. $(Ph_3P)_2PtCF_3CN$ (Lit.65)] und (III) [z.B. $(Ph_3P)_2Pt(AcacH)$ (Lit.66) oder $(Ph_3P)_2Pt(Ph_2C=C=O)^*)$] sind

*) s. Abschnitt IV

bekannt. Sowohl (II) als auch (III) erscheinen als Zwischenstufe plausibel, da in beiden Fällen die Elektronendichte am Nitrilstickstoff erhöht wird. Dies ist aus Röntgenphoto elektronenspektren von Olefin-Platin(0)-Komplexen zu schließen, die zeigten, daß Platin in diesen Verbindungen als Elektronendonator funktioniert (Lit.67).

Die erhöhte Elektronendichte am Stickstoff ermöglicht einen nucleophilen Angriff an einem weiteren Malodinitril:



Die instabile Zwischenstufe (IV) konnte direkt aus (Ph₃P)₂PtC₂H₄ und (I) isoliert werden. Die Koordination von (IV) in der Enamin-Form wird durch die beiden ν(NH)-Banden bei 3322 und 3185cm⁻¹ gestützt.

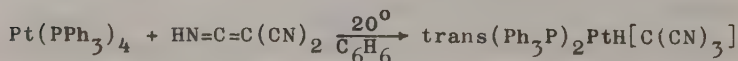
Gemische aus dimerem und trimerem Malodinitril entstehen in guten Ausbeuten aus CH₂(CN)₂ und (R₃P)₂Pt(N₃)₂ (Lit.68) bei 80° in Benzol oder (Ph₃P)₂Pt(NCO)₂ bei 60° in Chloroform. Dagegen reagieren Malodinitril und Cyaneessigsäure mit der Palladium(II)-Verbindung (Ph₃P)₂Pd(N₃)₂ unter 2+3=5 Cycloaddition der Nitrilgruppe an das Azid

und Bildung von Tetrazolato-Komplexen (Lit.69). Überraschenderweise katalysieren analoge d⁸ Komplexe wie $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2$, $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdX}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{CN}, \text{CNO}$), $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{CN})_2$, die Dimerisierung nicht (Lit.70).

5. Oxidative Addition von Dicyanketenimin und Tetracyanomethan an Tetrakis(triphenylphosphin)platin(0)

Mit dem planaren Tricyanomethanid-Ion sind bereits eine Reihe von Komplexen der Übergangsmetalle bekannt (Lit.71,72,73). In diesen Verbindungen wird die Koordination des $\text{C}(\text{CN})_3$ -Liganden an das Metall über Stickstoff als Dicyanketeniminat $[\text{M}-\text{N}=\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2]$ bzw. als mehrzähniger Brückenligand (z.B. in den Metallsalzen) formuliert. Prinzipiell ist jedoch -besonders bei Metallen wie Platin, die starke Metall-Kohlenstoff-Bindungen ausbilden können- eine Bindung über das zentrale Kohlenstoffatom als Tricyanomethanid $[\text{M}-\text{C}(\text{CN})_3]$ denkbar.

In den organischen Verbindungen $\text{HN}=\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2$ (Lit.74) und $\text{C}(\text{CN})_4$ (Lit.75) sind die alternativen Bindungen der $\text{C}(\text{CN})_3$ -Gruppe als Methanid oder ketenimid verwirklicht. Die sehr starke Säure Dicyanketenimin ($\text{pK}_a = -5,1$) (Lit.76) bildet, im Gegensatz zum schwach sauren Malonsäuredinitril, mit $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ einen stabilen Hydridokomplex (1):



Die Verbindung wurde inzwischen auf anderem Weg und unabhängig von uns von Baddley et al. aus $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtHCl}$ und $\text{K}[\text{C}(\text{CN})_3]$ erhalten (Lit.77).

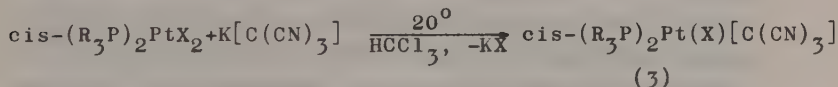
Tetracyanomethan reagiert mit $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ als Cyanotrichanomethanid unter Spaltung der $\text{NC}-\text{C}(\text{CN})_3$ -Bindung:



Eine Spaltung von C-C-Bindungen wurde auch bei den Reaktionen von $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ mit Dicyan (Lit.78), 1,1,1 Tricyanoäthan (Lit.79) und Cyanameisenester (s.Abschnitt II) beobachtet.

Zur Untersuchung der Koordination der $\text{C}(\text{CN})_3$ -Gruppe, insbesondere mit Hilfe von spektroskopischen Methoden, wurden weitere $\text{C}(\text{CN})_3\text{-d}^8$ -Edelmetallkomplexe durch nucleophile Substitution von Halogenid durch $[\text{C}(\text{CN})_3]^-$ dargestellt.

Die planaren Komplexe $\text{cis}-(\text{R}_3\text{P})_2\text{PtCl}[\text{C}(\text{CN})_3]$ (3), $(\text{Ph}_3\text{As})_2\text{Pt}[\text{C}(\text{CN})_3]_2$ (4), $\text{trans}-(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}[\text{C}(\text{CN})_3]$ (5), $\text{trans}-(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})[\text{C}(\text{CN})_3]$ (6), $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}[\text{C}(\text{CN})_3]$ (7) und $\text{trans}-(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})[\text{C}(\text{CN})_3]$ (8) sind aus den entsprechenden Halogeno-Verbindungen und $\text{K}[\text{C}(\text{CN})_3]$ in Chloroform in heterogener Reaktion zugänglich, z.B.



3a: $\text{R}_3\text{P} = \text{PPh}_3$, $\text{X} = \text{Cl}$

3b: $\text{R}_3\text{P} = \text{PPh}_2(\text{n-Bu})$, $\text{X} = \text{Cl}$

3c: $\text{R}_3\text{P} = \text{PPh}(\text{n-Bu})_2$, $\text{X} = \text{Cl}$

3d: $\text{R}_3\text{P} = \text{P}(\text{n-Bu})_3$, $\text{X} = \text{Cl}$

3e: $\text{R}_3\text{P} = \text{PPh}_3$, $\text{X} = \text{Br}$

3f: $\text{R}_3\text{P} = \text{PPh}_2(\text{n-Bu})$, $\text{X} = \text{Br}$

3g: $\text{R}_3\text{P} = \text{PPh}(\text{n-Bu})_2$, $\text{X} = \text{Br}$

3h: $\text{R}_3\text{P} = \text{P}(\text{n-Bu})_3$, $\text{X} = \text{Br}$

Im Gegensatz zu den Phosphin-Komplexen wird aus $(\text{Ph}_3\text{As})_2\text{PtCl}_2$ unter Substitution beider Chloroliganden (4) erhalten. Ebenso entsteht aus $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ mit $\text{K}[\text{C}(\text{CN})_3]$ unter Ersatz der "schwachen" Nitratoliganden $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}[\text{C}(\text{CN})_3]_2$.

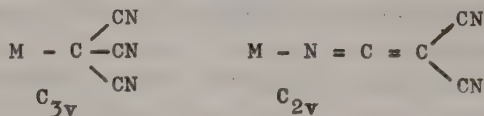
2. Bestimmung der cis- oder trans-Struktur

Die cis- oder trans-Konfiguration der phosphinhaltigen Komplexe läßt sich eindeutig mit Hilfe der ^{31}P -NMR-Spektren bestimmen. Die trans-Struktur von (6) und (8) folgt aus dem Auftreten jeweils eines ^{31}P -Signals (vergl. Tab. V); bei cis-Konfiguration mit zwei nicht äquivalenten Phosphinliganden sollten zwei ^{31}P -Linien erscheinen. Bedingt durch den starken trans-Effekt sind auch die Komplexe (1) und (2) trans-konfiguriert (vergl. Tab.).

Für die cis-Platin-Verbindungen (3a-h) werden zwei ^{31}P -Signale beobachtet, die durch ^{195}Pt - ^{31}P -Kopplung symmetrisch von jeweils zwei Satelliten begleitet sind. Durch ^{31}P - ^{31}P -Kopplung ($J_{\text{P-P}} \sim 20\text{Hz}$) sind alle Linien in Doubletts aufgespalten (vergl. Abb. I). Auch die ^{31}P -chemischen Verschiebungen und die Größe der ^{195}Pt - ^{31}P -Kopplungskonstanten weisen die Komplexe (3a-h) als cis-Isomere aus (Lit. 80, 81). Diese Zuordnung wird auch durch die hohen Dipolmomente von (3c) und (3d) ($\mu = 14$ bzw. 16 D) gestützt. Die IR-Spektren von (3a, b, c, d) zeigen jeweils nur eine Pt-Cl Valenzschwingung bei 300cm^{-1} ; d.h. es liegt kein 1:1 Gemisch der Verbindungen $\text{cis}(\text{R}_3\text{P})\text{PtX}_2$ [$\text{X} = \text{Cl}; \text{C}(\text{CN})_3$] vor.

3. Die Koordination des $\text{C}(\text{CN})_3$ -Liganden an das Metall

Das Tricyanomethanid kann grundsätzlich über Stickstoff oder Kohlenstoff an das Zentralatom koordinieren.



Bei lokaler C_{3v} bzw. C_{2v} Symmetrie sind folgende ν CN-Schwingungen im Schwingungsspektrum zu erwarten:

$C_{3v}: A_1$ (IR, Ra) E (IR, Ra)

$C_{2v}: A_1$ (IR, Ra) A_1 (IR, Ra) B_2 (IR, Ra)

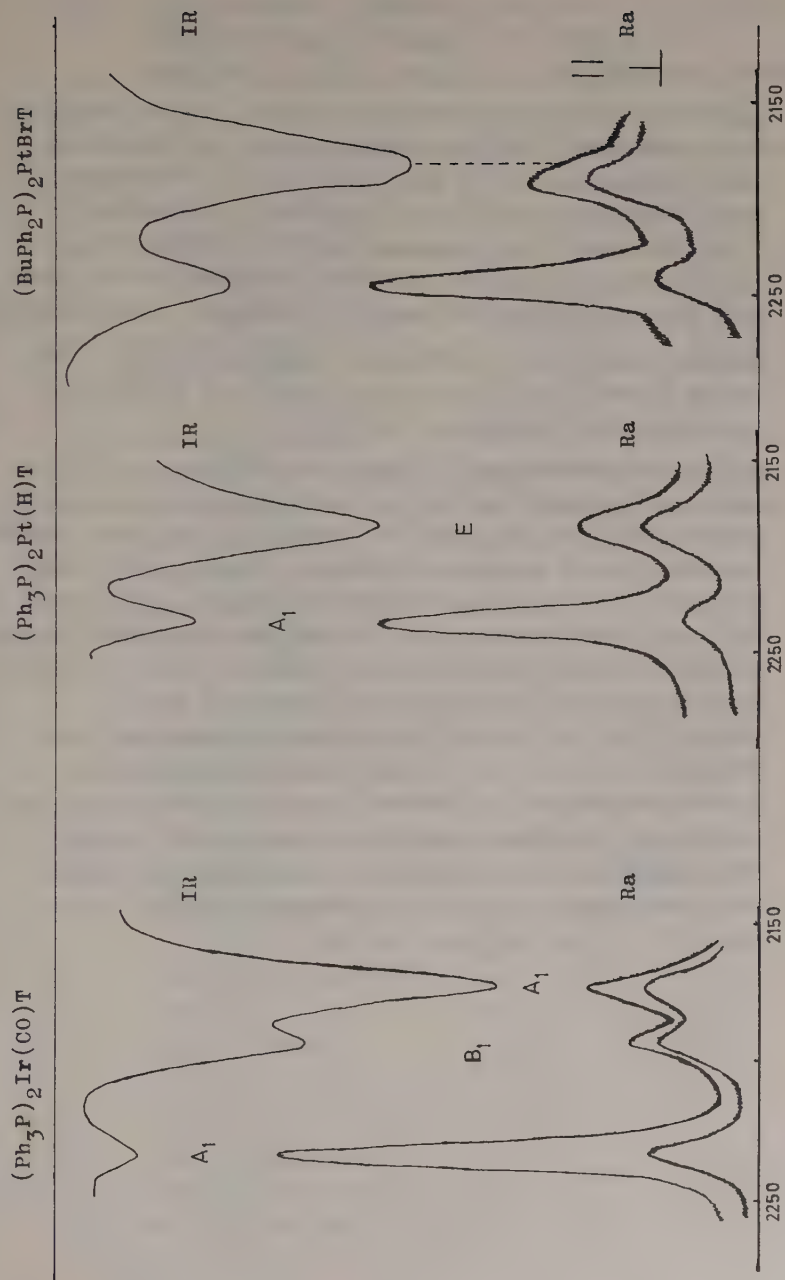
Eine Unterscheidung zwischen C_{2v} und C_{3v} sollte insbesondere mit Hilfe der Raman-Spektren (Lit.82) möglich sein, da die A_1 -Schwingungen polarisiert sind und dann eine oder zwei polarisierte Banden erscheinen sollten. Das Raman-Spektrum der Lösungen von (6) und (8) zeigt drei Banden, die in ihrer Lage mit den im IR auftretenden übereinstimmen. Zwei dieser Banden sind polarisiert (Abb.1). Dieses Ergebnis spricht eindeutig für die Punktgruppe C_{2v} und damit für über N koordiniertes Dicyanketeniminat. Dagegen zeigen IR- und Ramanspektren von (2) und (3a) zwei ν CN-Banden, die in ihren Wellenzahlenlage übereinstimmen. Im Raman-Spektrum von (2) und (3a) ist eine Bande (A_1) polarisiert (vergl. Abb. I). Dies weist auf die isomere Struktur mit Metall-Kohlenstoffbindung hin, jedoch können die A_1 und B_1 -Schwingungen prinzipiell auch zufällig entartet sein, zumal die längerwellige A_1 -Schwingung von (6) und (8) nur schwach polarisiert ist. Von Baddley und Lenarda wurde (2) -vor allem aufgrund der Lage des Hydrid ^1H -NMR-signals- als Keteniminato-Komplex formuliert. Bei den cis-Platin-Komplexen (3) stimmen die Maxima der IR- und Raman-Banden nicht immer überein (Vergl. Tab. III)

Metall-C und Metall-N gebundenes Tricyanomethanid sollte sich auch mit Hilfe der ^{14}N -NMR-Spektren der Komplexe unterscheiden lassen. Das trigonal planare Tricyanomethanid-Ion zeigt erwartungsgemäß ein ^{14}N -Signal für drei äquivalente N-Kerne. Für Metall-N-Bindung werden zwei ^{14}N -Signale sowie eine -im Vergleich zum freien Liganden- Verschiebung nach höherem Feld (Lit.83) für den

Tab.III: ν CN-Schwingungen der Tricyanomethanido-Komplexe

$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{H})\text{T}$		2178st	2227w	IR
		2179m dp	2227st p	RA
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtClT}$		2184st	2235w	IR
		2184m dp	2236st p	RA
$(\text{BuPh}_2\text{P})_2\text{PtClT}$	2179st	2188sh	2239m	IR
$(\text{Bu}_2\text{PhP})_2\text{PtClT}$	2178st	2188sh	2239m	IR
$(\text{Bu}_3\text{P})_2\text{PtClT}$		2185st	2240m	IR
		2184m dp	2234st p	RA
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtBrT}$	2182st	2187sh	2240m	IR
$(\text{BuPh}_2\text{P})_2\text{PtBrT}$	2179st	2188sh	2239m	IR
		2188m dp	2240st p	RA
$(\text{Bu}_2\text{PhP})_2\text{PtBrT}$	2180st	2187sh	2239m	IR
		2189m dp	2239st p	RA
$(\text{Bu}_3\text{P})_2\text{PtBrT}$	2180st	2188sh	2239m	IR
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CN})\text{T}$	2182st	2188sh	2240m	IR
$(\text{Ph}_3\text{As})_2\text{PtT}_2$	2182st	2190sh	2239m	IR
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdClT}$	2180st	2187sh	2238m	IR
		2188m dp	2237st p	RA
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdT}_2$	2175st	2193sh	2238m	IR
$(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhT}$	2181st	2195sh		
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{T}$	2170st	2185m	2224m	IR
	2169m p	2185m dp	2228st p	RA
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{T}$	2168st	2188m	2230m	IR
	2168m p	2187m dp	2227st p	RA

Abb. I : IR- und Raman- ν_{CN} Schwingungen einiger Tricyanomethanido-Komplexe



koordinierten Imin-Stickstoff erwartet, wie am Komplex $\text{Ph}_3\text{Sn-N}=\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2$ gezeigt werden konnte. Bei Metall-C-Verbindungen sollte nur ein, nach tiefem Feld verschobenes ^{14}N -Signal auftreten. Tatsächlich stehen die ^{14}N -chemischen Verschiebungen von (2), (3a) und den Pentacarbonylmetallaten von Chrom, Molybdän und Wolfram (Lit.84) in Einklang mit $\text{M-C}(\text{CN})_3$ -Struktur (vergl.Tab. V) Dagegen äußert sich die Metall-N-Bindung von (6), (8) und $\text{Ph}_3\text{Sn-N}=\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2$ durch eine deutliche Hochfeldverschiebung des ^{14}N -Signals (Lit.83).

Die Iridiumverbindung (8) wurde von Baddley und Lenarda vor allem aufgrund der hohen ν -CO-Frequenz als cis-Komplex formuliert. Aus dem ^{31}P -Spektrum ergibt sich jedoch -ebenso wie die Rhodiumverbindung- eindeutig die trans-Struktur. Die hohe Lage der νCO -Schwingung von (7) und (8) kann durch Assoziation (Verbrückung über Nitrilstickstoff) in festem Zustand erklärt werden. Fünf- bzw. sechsfach koordinierte Iridiumverbindungen des Typs $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{LCl}$ zeigen die νCO -Schwingungen bei $2000 - 2060\text{cm}^{-1}$ (Lit.85). In Chloroform-Lösung liegen die νCO -Schwingungen bei 1990cm^{-1} (vergl.Tab.VI), d.h. im Bereich für vierfach koordinierte trans-Komplexe $(\text{Ph}_3\text{P})\text{M}(\text{CO})\text{X}$ (Lit.86). Für eine teilweise Assoziation auch in Lösung sprechen die Molekulargewichte, die um etwa 10% zu hoch gefunden werden.

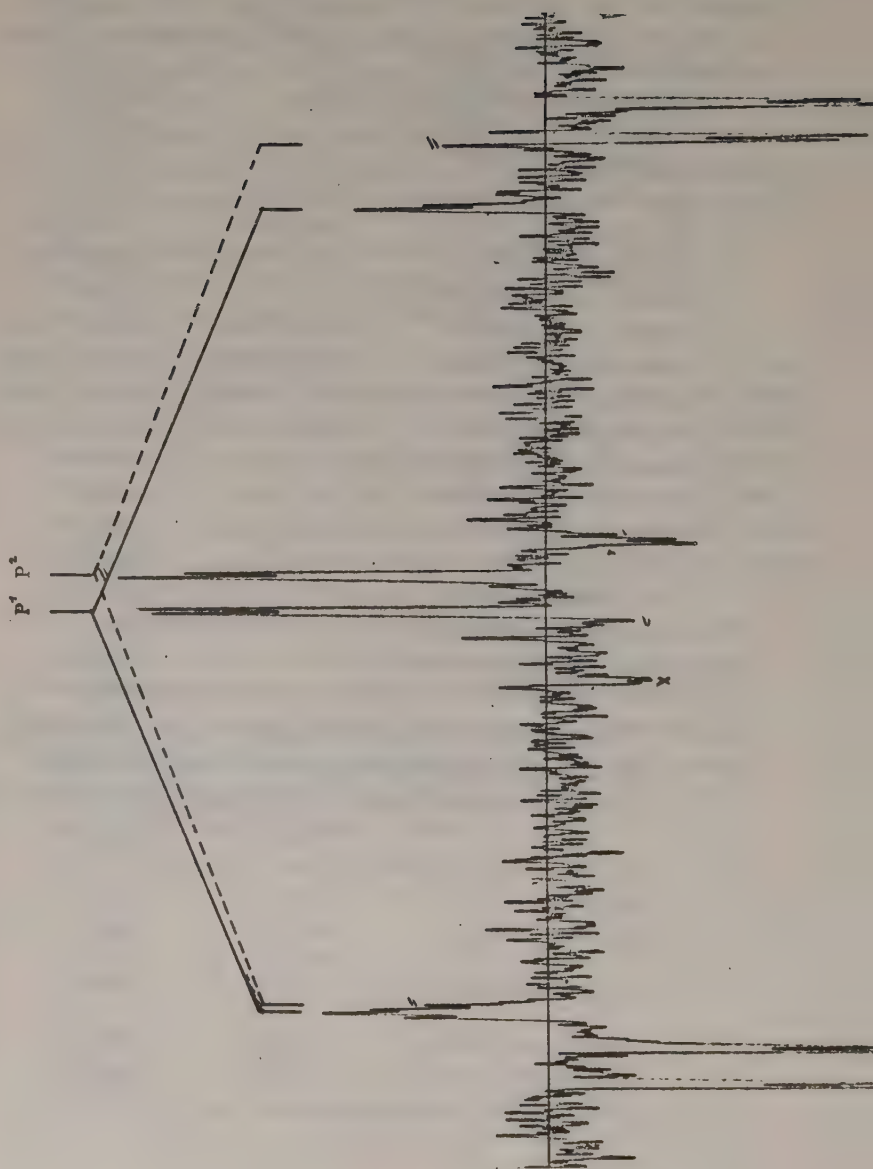
Tab. IV: ^{31}P chemische Verschiebungen und ^{195}Pt - ^{31}P -Kopplungskonstanten einiger Tricyanomethanid-Komplexe (in CHCl_3 mit H_3PO_4 als externem Standard)

	$J_{\text{Pt-P}}$	δ_{P}
$\text{trans}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{H})(\text{T})$	2930	-27.3
$\text{trans}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CN})(\text{T})$	2331	-16.5
$\text{trans}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}(\text{T})$	-	-23.2
$\text{cis}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}(\text{T})$	3528 3731	-12.3 -6.5
$\text{cis}(\text{BuPh}_2\text{P})_2\text{PtCl}(\text{T})$	3463 3690	- 3.9 -0.5
$\text{cis}(\text{Bu}_2\text{PhP})_2\text{PtCl}(\text{T})$	3420 3610	+ 1.71 +5.7
$\text{cis}(\text{Bu}_3\text{P})_2\text{PtCl}(\text{T})$	3348 3511	- 1.1 +3.5
$\text{trans}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtBr}(\text{T})$	-	-16.8
$\text{cis}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtBr}(\text{T})$	3469 3724	-11.6 -4.8
$\text{cis}(\text{BuPh}_2\text{P})_2\text{PtBr}(\text{T})$	3407 3669	- 4.8 +0.8
$\text{cis}(\text{Bu}_2\text{Ph}_2\text{P})_2\text{PtBr}(\text{T})$	3353 3546	+ 1.2 +9.3
$\text{cis}(\text{Bu}_3\text{P})_2\text{PtBr}(\text{T})$	3326 3470	- 2.1 +5.0
$\text{trans}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}(\text{T})$		-22.1
$\text{trans}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdBr}(\text{T})$		-22.2
$\text{trans}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{T})_2$		-22.7
$\text{cis}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{T})_2$		-32.2
$(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Rh}(\text{T})$		-29.0
$\text{trans}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})(\text{T})$		-30.2
$\text{trans}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})(\text{T})$		-22.8

Tab. V: ^{14}N -chemische Verschiebungen [ppm] von $\text{K}[\text{C}(\text{CN})_3]$ und einigen Tricyanomethanidokomplexen (mit wässriger NaNO_3 -Lösung als externem Standard) (Lit. 83)

	δ_{NO_3}	LM
$\text{KC}(\text{CN})_3$	+ 116	H_2O
$\text{Ph}_3\text{SnNCC}(\text{CN})_2$	+ 221	CHCl_3
	+ 51	
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{NCC}(\text{CN})_2$	+ 234	CHCl_3
	-	
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtHC}(\text{CN})_3$	+ 99	CH_2Cl_2
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtClC}(\text{CN})_3$	+ 118	CH_2Cl_2

Abb. II ^{31}P -NMR Spektrum von $\text{cis}(\text{Bu}_3\text{P})_2\text{PtCl}[\text{C}(\text{CN})_3]$ in Chloroform



II Oxidative Addition von Cyanoverbindungen XCN

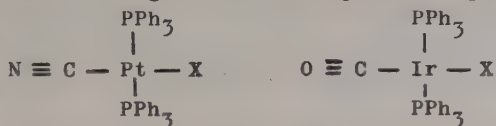
(X = Cl, Br, J, CN, C(CN)₃, COOR) an

Tetrakis(triphenylphosphin)platin(0)

Darstellung und Reaktivität von Verbindungen des

Typs trans-(Ph₃P)₂PtX(CN)

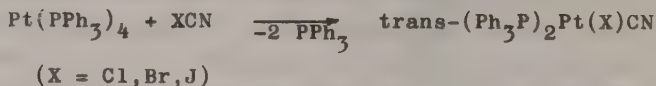
Für das Studium der oxidativen Additionsreaktion haben neben Tetrakis(triphenylphosphin)platin(0) (und in geringem Maße Pd(PPh₃)₄) vor allem Chloro-carbonyl-bis-(triphenylphosphin)iridium(I) und die homologe Rhodiumverbindung besondere Bedeutung erlangt, die nach ihrem Entdecker auch als "Vaska-Verbindungen" bezeichnet werden (Lit. 87, 88). Bedingt durch den hohen trans-Effekt des CO-Liganden liegen die planaren Ir- und Rh d⁸-Komplexe ausschließlich in der trans-Konfiguration vor. Ihre Reaktivität gegenüber oxidierenden Agentien ist in vieler Hinsicht mit Platin- und Palladium(0)-Komplexen vergleichbar. Halogene, Alkyl- und Arylhalogenide, organische Säurechloride, Protonensäuren usw. reagieren unter oxidativer Addition zu (oktaedrischen) Metall(III)-Komplexen. Es sind jedoch auch einige Beispiele unterschiedlicher Affinität bekannt, z.B. gegenüber molekularem Wasserstoff oder Sauerstoff (Lit. 1, 2); auch auf die intramolekulare oxidative Addition unter Spaltung einer ortho-CH-Bindung eines Triphenylphosphinliganden an (Ph₃P)₂Ir(CO)Cl sei hingewiesen (Lit. 4). Durch oxidative Addition von Halogencyanen und einfachen organischen Cyanoverbindungen wurden im Rahmen dieser Arbeit zur Vaska-Verbindung isostere Komplexe dargestellt,



und in Bezug auf Reaktivität und Struktur untersucht.

1. Oxidative Addition von Halogencyanen an $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$

Bereits vor einiger Zeit wurde von Argento et al. (Lit.89) über die oxidative Addition von Dicyan an $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ unter Spaltung der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung berichtet. Die Autoren führten die Reaktion unter drastischen Bedingungen in Benzol bei 100° im Bombenrohr und einer Reaktionszeit von mehreren Stunden durch. Wir fanden bei der Wiederholung des Versuchs, daß Dicyan bereits bei Temperaturen nahe dem Gefrierpunkt von Benzol mit N_2 -verdünntem Dicyan bei Atmosphärendruck rasch und quantitativ zum Dicyano-bis(triphenylphosphin)platin(II)-Komplex reagiert. Wegen des günstigen Verlaufs der Reaktion und im Hinblick auf die Isosterie der Produkte mit der Vaska-Verbindung wurden auch die Halogencyane ClCN , BrCN und JCN eingesetzt. Auch hier erwies sich die Verdünnung mit Inertgas als besonders günstig, da der Reaktionsverlauf durch variable Kühlung der Falle mit Halogencyan bequem geregelt werden kann. Der Äquivalenzpunkt ist am langsamen Verblassen der goldgelben Farbe des gelösten $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ erkennbar. Nach diesem Verfahren entstehen die Halogeno-cyano-platin(II)-Komplexe auf Anrieb analysenrein und in nahezu quantitativer Ausbeute, gemäß:



Auf die Umsetzung mit Cyanazid, das alternativ als Pseudohalogencyan oder als Cyannitren reagieren könnte, wurde wegen der großen Explosionsgefahr verzichtet.

2. Spaltung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen durch oxidative Addition: Reaktion mit Tetra- cyanmethan und Cyanameisensäureester

Nachdem die Umsetzung von $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ mit Dicyan bei niedriger Reaktionstemperatur durchgeführt werden konnte, wurde untersucht, ob auch mit einfachen organischen Cyanoverbindungen eine Spaltung der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung unter oxidativer Addition möglich sei: Das kürzlich von E. Mayer dargestellte Tetracyanmethan (Lit. 89) erschien aufgrund seiner Reaktivität am besten geeignet für einen Versuch. Mehrere Alternativreaktionen wurden in Betracht gezogen:

- a) Abstraktion von zwei Cyanogruppen: Bildung von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CN})_2$ und eventuell Dicyanocarbenkomplexen;
- b) Spaltung einer C-C-Bindung;
Bildung eines gemischten Cyano-tricyanomethanid-Komplexes.

Die Reaktion erfolgte wie im Falle des Dicyans bei Raumtemperatur. Das Produkt wurde als $\text{trans}-(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CN})[\text{C}(\text{CN})_3]$ identifiziert. Die Koordination des ambivalenten $\text{C}(\text{CN})_3$ -Liganden als Tricyanomethanid oder Dicyanketenimid konnte jedoch nicht eindeutig entschieden werden. Unter der Annahme, bei C-Koordination sei keine $d\pi-p\pi$ Pt-C-Wechselwirkung möglich, spricht der hohe Wert $\nu_{\text{CN}} = 2146\text{cm}^{-1}$ des trans-ständigen Cyanidliganden gegen eine Methanidstruktur. Nach bisherigen Erfahrungen senken σ Donoren die ν_{CN} Frequenz ab. Wegen der drei ziehenden Cyanogruppen ist allerdings zu erwarten, daß sp^3 -hybridisiertes $\text{C}(\text{CN})_3$ als sehr schwacher σ -Donator fungiert. Schließlich ist eine π -Wechselwirkung $\text{Pt}-\text{C}(\text{CN})_3$ bei sp^3 - sp^2 Mischhybridisierung des koordinierten Tricyanomethanids (das freie Ion liegt nach einer Röntgenstrukturanalyse als planares sp^2 Hybrid vor) nicht mit Sicherheit auszuschließen.

Tab.VI: Vergleich der ν_{CN} und ν_{CO} Streckschwingungen [cm^{-1}]

in $\text{trans}-(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{X})\text{CN}$ und $\text{trans}-(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{X}$

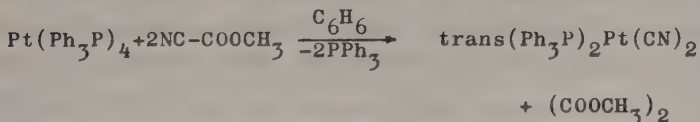
[in CHCl_3]

X	ν_{CN}	ν_{CO} (Lit. 90)
H	2146	-
D	2121	-
Cl	2133	1965
Br	2133	1967
J	2133	1969
CN	2132	1989
N_3	2134	1966
NCO	2137	1968
NCS	2141	1977
CNO	2140	-
$\text{C}(\text{CN})_3$	2146	1993
Phthalimid	2138	1967
$\text{p-ClC}_6\text{H}_4(\text{CN}_4)$	2142	-
$\text{p-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4(\text{CN}_4)$	2143	-
$\text{CH}_3(\text{CN}_4)$	2143	-

Die Koordination als Ketenimid wurde bei den isosteren Rh und Ir Verbindungen $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{CO})[\text{N}=\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2]$ gesichert (s.Kap.I,5). Auch in den Rh und Ir-Komplexen wird eine hohe ν_{CO} Bande gefunden.

IR-Intensitätsmessungen führen zu der Annahme, daß Dicyanketenimid ein starker π und zugleich ein schwacher σ Donor-Ligand ist (Lit.90). Allerdings wurden in $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CN})[\text{C}(\text{CN})_3]$ nicht wie in der analogen Vaska-Verbindung drei ν_{CN} der Rassen 2 A_1 , B_2 gefunden, sondern eine symmetrische A_1 Schwingung bei 2240cm^{-1} und eine intensive asymmetrische Bande bei 2182cm^{-1} .

Die Spaltung der C,C-Bindung in Cyanameisensäureester durch $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ erfordert gegenüber $(\text{CN})_2$ und $\text{C}(\text{CN})_4$ bereits energiereichere Bedingungen oder sehr lange Reaktionszeiten. Die Reaktion mit überschüssigem NCCOOCH_3 erfolgt in siedendem Benzol innerhalb von etwa 30 Min. unter Bildung von $\text{trans}-(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CN})_2$. Der erwartete gemischte Cyano-methoxycarbonyl-Komplex konnte im Produkt IR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden.



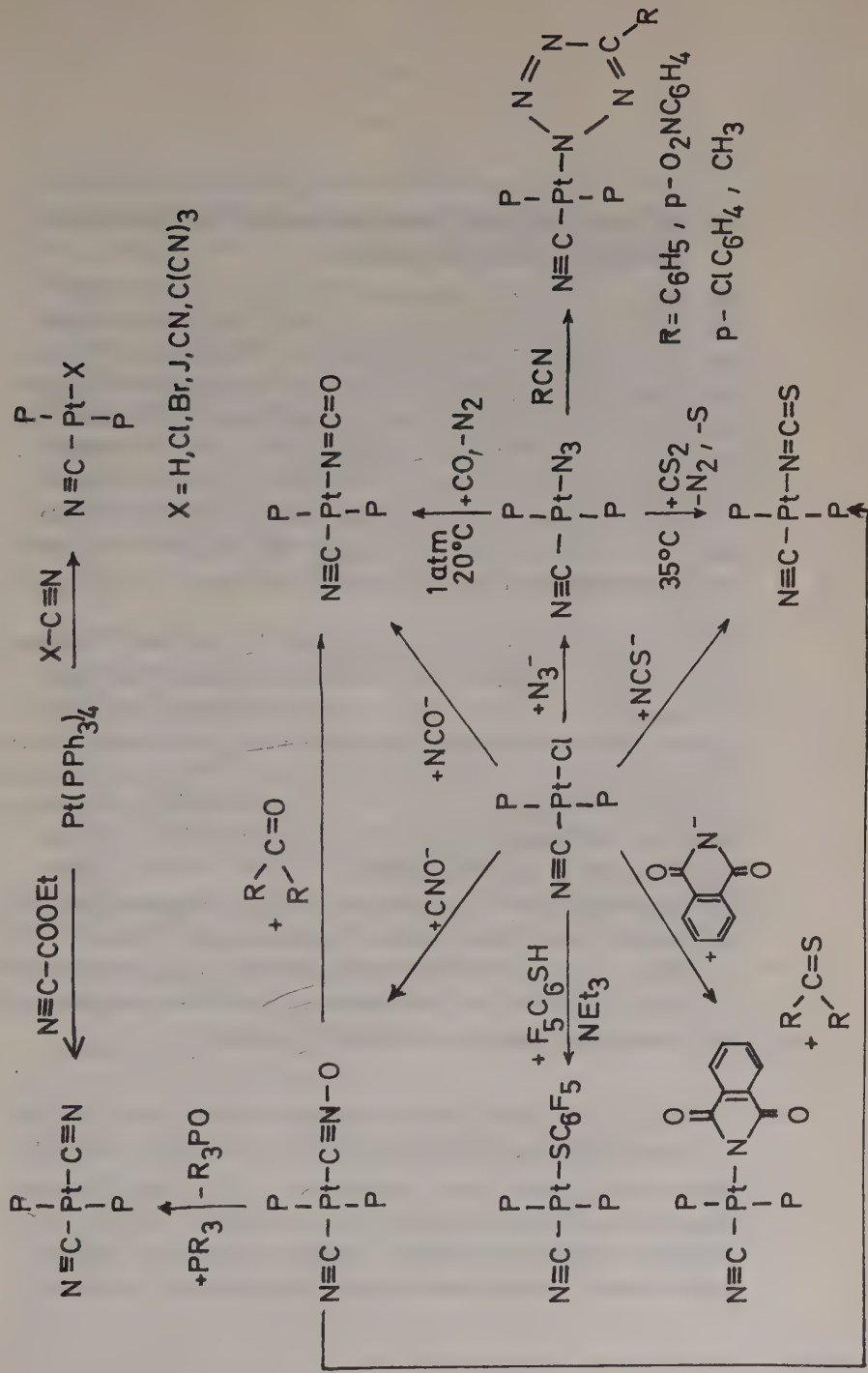
Auch bei einem weiteren Ansatz mit stöchiometrisch eingesetztem NCCOOCH_3 und einer Reaktionszeit von 60 Tagen bei Raumtemperatur wurde ausschließlich der Dicyano-Komplex isoliert. Anscheinend ist der gemischte Komplex $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CN})(\text{COOCH}_3)$ in Gegenwart von Cyanameisensäure instabil und reagiert unter Abspaltung von $(\text{COOCH}_3)_2$ (?) zum Dicyano-Komplex weiter.

3. Darstellung von weiteren gemischten Cyano-pseudo-halogenido-bis(triphenylphosphin)platin(II)-Komplexen durch Metathesis

Die Halogenidliganden in $\text{trans}-(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CN})\text{X}$ können in heterogener Reaktion gegen andere anionische Liganden ausgetauscht werden. Durch den hohen trans-Effekt des Cyanoliganden ist die Pt-X Bindung geschwächt; besonders leicht erfolgt die Substitution mit $\text{X} = \text{Chlorid}$.

Nach dieser Methode wurden die bisher unbekannten gemischten Cyano-platin(II)-Komplexe mit $\text{X} = \text{N}_3$, NCO , NCS , CNO , SC_6F_5 und Phthalimid dargestellt. Die Reaktion mit Fulminat erfolgte dabei in homogener Phase unter Verwendung von $[\text{AsPh}_4]\text{CNO}$. Der Azidokomplex ist wesentlich reaktiver und auch lichtempfindlicher als $\text{cis}-(\text{R}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$; seine Darstellung erfordert strengen Ausschluß von Licht. Der Thiocyanato-Komplex liegt nach den IR und ^{31}P -NMR-Spektren quantitativ als N-koordinierte Verbindung vor. $\text{Trans}-(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{H})(\text{NCS})$ wurde dagegen in Lösung als Gemisch aus SCN und NCS Verbindung identifiziert (Lit.91).

Die ν_{as} -Schwingungen der Komplexe mit $\text{X} = \text{N}_3$, NCO und NCS sind gegenüber $\text{cis}-(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtX}_2$ um etwa $10\text{--}20\text{cm}^{-1}$ nach höheren Wellenzahlen verschoben; $\nu_{\text{as}}\text{CNO}$ bleibt dagegen unverändert zu $\text{trans}-(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CNO})_2$. Die ν_{CO} -Schwingungen des Phthalimido-Liganden erscheinen, ebenso wie in der analogen Hydrido-Verbindung $\text{trans}-(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{H})(\text{Phth})$ (Lit.92), gegenüber dem freien Phthalimid um fast 100cm^{-1} tiefer; d.h. die Pt-N-Bindung weist einen relativ hohen ionischen Bindungsanteil auf (die Lage der ν_{CO} Frequenz in cyclischen Amiden ist ein Maß für den kovalenten Charakter der Metall-Ligand-Bindung) (Lit.93).



5. Struktur der Cyano-pseudohalogenid-bis(triphenylphosphin)platin(II)-Komplexe

Der starke trans-dirigierende Einfluß des Cyanoliganden führt bei allen bisher dargestellten Verbindungen $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CN})\text{X}$ zur ausschließlichen Bildung der trans-Isomeren. Dafür sprechen bereits die gemessenen niedrigen Dipolmomente von 5,1 Debye (cis-Komplexe liegen im Bereich von 10-15 Debye). Wegen der niedrigen Symmetrie dieser Verbindungen sind für die trans-Isomeren keine Dipolmomente von 0 zu erwarten. Nach der Dipolmessung kann also lediglich das Vorliegen des reinen cis-Isomeren ausgeschlossen werden, nicht jedoch ein Isomerengemisch.

Eine eindeutige Entscheidung war mit Hilfe der ^{31}P -NMR-Spektroskopie möglich. Für das trans-Isomere ist ein ^{31}P -Signal der beiden äquivalenten Phosphoratome zu erwarten; das cis-Isomere liefert ein 2-Linienspektrum mit Intensität 1:1 ($^{31}\text{P}_{(1)}$ trans zu CN und $^{31}\text{P}_{(2)}$ trans zu X); folglich sollten bei einem cis-trans Gemisch im Konzentrationsverhältnis trans:cis = $\frac{a}{2b}$ drei Linien mit den Intensitäten a:b:b erscheinen.

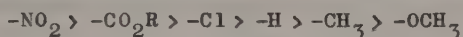
Im Experiment wurde eine Linie mit zwei symmetrisch angeordneten Satelliten (durch Kopplung von ^{31}P mit ^{195}Pt) gefunden. Auch die Kopplungskonstanten $J_{\text{Pt-P}}$ im Bereich von 2500 Hz weisen die vermessenen Verbindungen eindeutig als trans-Komplexe aus (s.Tab.VII, Abschn.V).

6. 2+3=5 Cycloadditionen von organischen Nitrilen an trans-Cyano-azido-bis(triphenylphosphin)platin(II)

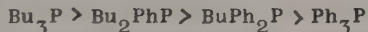
Während Cycloadditionen organischer Azide nur mit elektronenarmen Nitrilen (Lit.94,95) erfolgen, bilden sich Tetrazolato-Komplexe durch Reaktion komplexer Metallazide unter überraschend milden Bedingungen (Lit.96).

5-substituierte Tetrazole werden auch mit binären Metallaziden $M(N_3)_n$ [$M = Li, Al, NR_4$] (Lit.97-100) oder Silylaziden (Lit.101) in guten Ausbeuten erhalten.

Nach Arbeiten von W.Beck et al. reagieren phosphinhaltige Metall-azido-Komplexe $(R_3P)_2M(N_3)_2$ in Übereinstimmung mit der für synchron ablaufende Cycloadditionsreaktionen gefundenen Gesetzmäßigkeit, d.h. besonders rasch reagieren elektronenarme Dipolarophile mit elektronenreichen Dipolen. Bei der Umsetzung von para-substituierten Benzonitrilen findet man einen Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit gemäß (Lit.91)



Ebenso wächst die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender σ -Donor- bzw. abnehmender π -Akzeptorfähigkeit des Phosphinliganden



Für den Ablauf der Cycloaddition des Azidoliganden planarer d^8 -Komplexe mit organischen Nitrilen werden folgende alternative Mechanismen diskutiert:

1. ein elektro- oder nucleophiler Angriff des Nitrils am Zentralatom und anschließende Cycloaddition an den Azidliganden; die Koordination des Nitrils kann dabei durch σ - oder π -Bindung an das Metall erfolgen.
2. eine Cycloaddition von Nitril und Azidliganden ohne Beteiligung des Metallatoms.

Aus kinetischen Untersuchungen war bisher nicht entscheidbar, ob der Cycloaddition eine Koordination des Nitrils vorausgeht.

Eine Röntgenstrukturanalyse des Addukts aus $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ und PhCN ergab, daß in dem trans-Komplex $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_4\text{CPh})_2$ die zwei Tetrazolatringe über N^2 an Palladium gebunden sind (Lit.102). Diese Orientierung steht im Einklang mit einer Wechselwirkung zwischen Metall und Nitrilstickstoff im aktivierten Komplex. Schwierigkeiten bei der IR-kinetischen Untersuchung besonders reaktiver Palladiumkomplexe $(\text{R}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ sind der mehrstufige Reaktionsverlauf (zwei reaktive N_3 -Gruppen) sowie das Vorliegen des Azidokomplexes als labiles cis-trans-Isomerengemisch; dies erlaubte nur eine semiquantitative Bestimmung der kinetischen Parameter (Lit.103).

Das cis-trans-Isomerengemisch konnte von P.Kreutzer umgangen werden durch Verwendung der kinetisch stabilen cis- $(\text{R}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$ Komplexe, die bei der Cycloaddition mit Nitrilen unter Konfigurationserhaltung cis-Tetrazolato-Platin(II)-Komplexe bilden. Die gegenüber Palladium verringerte Reaktivität erschwert jedoch die Untersuchungen; zudem sind wegen der Überlappung der A_1 und B_1 Schwingungen der Azidbanden die Geschwindigkeitskonstanten nur mit relativ großem Fehler zu ermitteln ($k'_{\text{obs}} > k''_{\text{obs}}$).

Der gemischte trans-Cyano-azido-bis(triphenylphosphin)platin(II)-Komplex erwies sich dagegen als optimales System zur Untersuchung der Cycloadditionsreaktionen aufgrund folgender Eigenschaften:

1. Nach den ^{31}P -NMR-Spektren liegen sowohl der Azidokomplex wie auch das Cycloaddukt quantitativ als trans-Isomeres vor: keine cis-trans Isomerisierung.

2. Es steht nur eine Azidogruppe für die Cycloaddition zur Verfügung: k_{obs} kann direkt aus der Abnahme der integralen Intensität von $\nu_{\text{as}} \text{N}_3$ ermittelt werden. Der Reaktionsverlauf kann qualitativ auch durch Beobachtung von ν_{CN} verfolgt werden, doch sind die CN-Banden von Azidokomplex und Produkt nicht vollständig separierbar.
3. Die Reaktivität des gemischten Azido-Komplexes ist wesentlich höher als bei entsprechenden Platin-diazido-Komplexen; z.B. Reaktion mit Benzonitril: (Lit.91)
 $\text{Cis}-(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$ $k'_{\text{obs}} = 3,9$ $k''_{\text{obs}} = 2.0$ $T = 50^\circ\text{C}$
 $\text{trans}-(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CN})\text{N}_3$ $k_{\text{obs}} = 18.6$ $T = 36^\circ\text{C}$
4. Im Gegensatz zu den isosteren Iridiumverbindungen $\text{trans}-(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{X}$ [$\text{X} = \text{N}_3$; Tetrazolat] (Lit.104) sind die trans-Cyano-platin(II)-Komplexe luftstabil (keine Bildung von O_2 -Addukten).

Die durchgeführten IR und ^{31}P -NMR-spektroskopischen Untersuchungen bei der Cycloaddition von substituierten Benzonitrilen an $\text{trans}-(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CN})\text{N}_3$ lieferten folgende Ergebnisse:

1. Bei Zugabe des freien Nitrils in geringem Überschuß zu einer Lösung von $\text{trans}-(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CN})\text{N}_3$ in CHCl_3 verschieben sich weder $\nu_{\text{as}} \text{N}_3$ noch ν_{CN} ; ebenso bleibt die Cyanidschwingung des Nitrils in ihrer Lage unverändert. Eine ν_{CN} -Schwingung von koordiniertem Nitril wird nicht beobachtet.
2. Ebenso ist das ^{31}P -NMR-Spektrum bezüglich δ_{P} und $J_{\text{Pt-P}}$ von $\text{trans}-(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CN})\text{N}_3$ inert gegenüber Zugabe von stöchiometrischen Mengen des Nitrils.

Ergebnis:

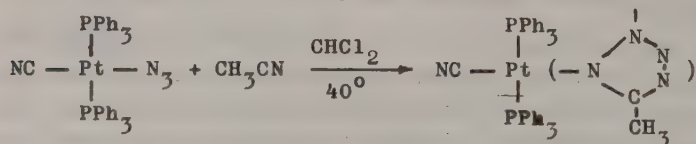
Ein fünffach koordinierter Komplex ist in meßbarer Konzentration nicht vorhanden; d.h. im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt treffen Azidokomplex und Nitril zum aktivierten Komplex zusammen. Eine prinzipiell mögliche, direkte Wechselwirkung Metall $\rightarrow$ Nitril senkt offensichtlich das Energieniveau des Übergangszustandes nicht hinreichend ab, daß er als Zwischenstufe faßbar würde.

6.1 Zum Problem der N¹-N²Koordination des Methyltetrazolatliganden

2+3=5 Cycloaddition von Acetonitril an trans-Cyanoazido-bis(triphenylphosphin)platin(II)

Kürzlich berichteten Jonassen et al. (Lit.105) über die oxidative Addition von 5-Methyltetrazol an Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0). Das erhaltene Produkt wurde als cis-(Ph₃P)₂Pd(N₄CCH₃)₂ formuliert; die vier Methylsignale im ¹H-NMR Spektrum bei τ = 7.88, 8.12, 8.17 und 8.49 wurden den cis-Isomeren mit (N²,N²); anti-(N¹,N¹); (N¹,N²) und syn-(N¹,N¹)-Koordination der beiden Methyltetrazolatliganden zugeordnet. Unabhängige Untersuchungen von W.Beck, H.Bock und P.Kreutzer (Lit.91,103) weisen jedoch auf das Vorliegen eines Gleichgewichtes der cis- und trans-Isomeren in Lösung hin. Die von Jonassen et al. vorgenommene Interpretation der ¹H NMR-Spektren erscheint deshalb nicht gesichert; trans-(Ph₃P)₂Pd(N₄CCH₃)₂ sollte in weiteren vier Konfigurations-Isomeren vorliegen. Nach Arbeiten von P.Kreutzer an (R₃P)₂M(N₄CCH₃) (M = Pd,Pt,Hg) können die Methylprotonensignale nicht syn- und anti-Isomeren zugeschrieben werden, sondern einem trans- und cis-(N¹,N¹)(N¹,N²)(N²,N²) Isomerengemisch (der gemischte Komplex (N¹,N²) ist von einem 1:1 Gemisch aus (N¹,N¹) und (N²,N²) Isomeren ¹H-NMR-spektroskopisch nicht unterscheidbar).

Die Cycloaddition des wenig reaktiven Acetonitrils mit trans-(Ph₃P)₂Pt(CN)N₃ erfolgt bereits bei 40° (15 Stdn.); unter Konfigurationserhaltung entsteht trans-(PPh₃)₂Pt(CN)(N₄CCH₃):



Im ^1H NMR Spektrum treten neben dem intensiven Multiplett der Phenylprotonen bei tiefem Feld zwei scharfe Methylprotonen-Signale bei $-1,54$ ppm bzw. $-1,85$ ppm im Intensitätsverhältnis 44:56 auf (Lösungsmittel DCCl_3). Die Summe der Flächenintegrale der beiden Methylprotonen-Resonanzsignale zur Fläche des Phenylprotonen-Multipletts steht im Verhältnis 1:10, entsprechend drei Methylprotonen des Tetrazolats zu 30 Protonen der Triphenylphosphinliganden. Aus diesem Ergebnis geht eindeutig das Vorliegen eines Gemisches aus N^1 - und N^2 koordiniertem 5-Methyltetrazolat hervor, da ^{31}P -NMR spektroskopisch die trans-Konfiguration gesichert ist und da bei nur einem Tetrazolatliganden keine syn-anti-konformen auftreten können. Das Signal bei $-1,85$ ppm wird dem N^2 -Isomeren zugeordnet, das Signal bei höherem Feld schreiben wir dem N^1 -Isomeren zu; Koordination über N^1 erhöht die diamagnetische Abschirmung der Methylgruppe durch das Metall.- Die organischen 1- und 2-alkylsubstituierten Methyltetrazole können ^1H NMR-spektroskopisch nicht unterschieden werden.

Nach MO-Berechnungen von Jonassen et al. (Lit.105) sind im Tetrazolation die N^1 und N^2 -Atome energetisch äquivalent, d.h. bei höherer Temperatur ist (abhängig von der Metall-N-Bindungsstärke) eine Fluktuation $\text{N}^1 \rightarrow \text{N}^2$ des koordinierten Tetrazolatliganden zu erwarten.

Erste ^1H NMR-Untersuchungen von P.Kreutzer mit $(\text{Bu}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_4\text{CCH}_3)_2$ führten jedoch trotz des Auftretens eines Koalescenzzpunktes bei 160° zu keinem eindeutigen Ergebnis, da bei den Hochtemperaturmessungen in ortho- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ ein drittes Signal auftrat und die Qualität der Spektren eine temperaturabhängige Bandenformanalyse für ein System mit zwei Tetrazolatliganden und möglicher cis-trans-Isomerie nicht erlaubte.

Eine Lösung von trans- $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CN})(\text{N}_4\text{CCH}_3)$ in ortho-Dichlorbenzol zeigt dagegen wie in DCCl_3 ein Zweilinien-

Spektrum (bei -1.62ppm und -1.96ppm) der Methylprotonen. Temperaturerhöhung führt zur Verringerung des Abstandes und ab etwa 150°C tritt deutliche Linienverbreiterung auf. Dabei verbreitert sich das Signal des N¹-Isomeren bei hohem Feld wesentlich rascher als dasjenige des N²-Isomeren. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit den Erwartungen einer statistischen Analyse: Bei einer 1 ↔ 2 Fluktuation geht der N¹ koordinierte Ligand nur in das N²-Isomere über, der N² koordinierte Ligand kann sich alternativ in das N¹-Isomere umwandeln oder in das N³-Isomere (wegen der C_{2v} Symmetrie ist N³ identisch mit N² Koordination).

Der Koaleszenzpunkt konnte aus gerätetechnischen Gründen nicht mehr erreicht werden; durch Extrapolation wird er auf 200-230°C geschätzt. Die Reversibilität der Linienverbreiterung wurde geprüft: Bei abnehmender Temperatur sinken die Linienbreiten wieder auf die ursprünglichen Werte ab. Das Konzentrationsverhältnis der Isomeren ist innerhalb der Fehlergrenze invariant gegen Temperaturänderung.

Unter dem Aspekt der hohen Umwandlungstemperatur der N¹ und N² Isomeren ineinander ist ein Mechanismus der Cycloaddition über Metall-Nitril-N-Wechselwirkung zum N²-Methyltetrazolat und anschließende Isomerisierung unwahrscheinlich. Anscheinend erfolgt die Aktivierung der Reaktion durch das Metall zumindest in diesem Fall indirekt über die Beeinflussung des Azids.

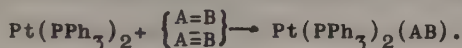
III Umsetzungen von Tetrakis(triphenylphosphin)- platin(0) mit organischen Radikalen

Die bisher bekannten Reaktionen der Platin(0)-Phosphin-Komplexe können in zwei Klassen eingeteilt werden (Lit.1)

a) Reaktionen unter Bindungsspaltung am Liganden



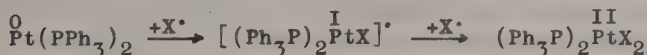
b) Reaktionen von Mehrfachbindungen des Liganden



Ob ein Ligand nach a) oder nach b) reagiert, hängt u.a. ab von der Lage des niedrigsten antibindenden Orbitals. Besitzt das eintretende Molekül kein antibindendes Orbital geringer Energie, wie z.B. Säuren HX oder Alkylhalogenide, so tritt Bindungsspaltung ein.

Alkene, Alkine und ungesättigte Systeme mit Heteroelementen besitzen energetisch niedrig liegende antibindende π^* -Orbitale. In diesen Fällen tritt Addition des Moleküls ein; je nach Elektronegativität des Liganden entsteht entweder ein " π -Komplex" mit formal nullwertigem Zentralmetall, oder ein Dreiring unter Oxidation $\text{Pt}(0) \rightarrow \text{Pt}(\text{II})$.

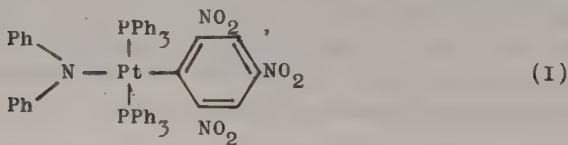
Die Frage, ob organische Radikale für oxidative Additionen an Tetrakis(triphenylphosphin)platin(0) geeignet seien, erschien uns interessant, da die Reaktion in zwei Einelektronenreduktionsschritten erfolgen sollte:



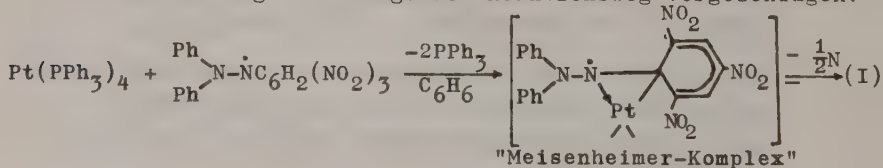
Die Lage antibindender Niveaus ist für die Reaktivität von Radikalen unwesentlich, da ihre Reaktionsbereitschaft durch Reduktionspotential und sterische Faktoren bestimmt wird.

1. Mit 1.1-Diphenyl-2-pikrylhydrazyl

Das von Goldschmidt entdeckte freie Stickstoffradikal (Lit.106,107), dessen Stabilität aus der Delokalisierung des ungepaarten Elektrons über den Pikrylrest resultiert, sollte als relativ elektrophiles Teilchen besonders leicht reagieren. Fügt man die tiefviolette benzolische Lösung des Radikals zu einer Lösung von $Pt(PPh_3)_4$ im gleichen Lösungsmittel, so verfärbt sich das Reaktionsgemisch sofort von violett über dunkelgrün nach braun. Es scheidet sich ein öliges, schwarzer Niederschlag ab; nach längerem Stehen löste sich das Öl zum großen Teil wieder auf, die Farbe der Lösung war jetzt tiefrot. Chromatographisch konnte eine tiefrote Verbindung als Hauptprodukt abgetrennt werden. Die isolierte rote Komponente wies im IR-Spektrum die charakteristischen Banden des Pikrylrestes auf. Im 1H -NMR-Spektrum wurden nur aromatische Protonen gefunden. Ebenso deutete das gefundene Molekulargewicht auf ein 1:1-Addukt hin. Im Massenspektrum wurden die Molekülpeaks der Pyrolyseprodukte Ph_3PO^+ und Ph_2N^+ identifiziert. Die Elementaranalyse ergab jedoch einen zu niedrigen Stickstoffwert; pro Formeleinheit sind nur 4 N-Atome enthalten. Folgende Struktur steht im Einklang mit den experimentellen Daten:



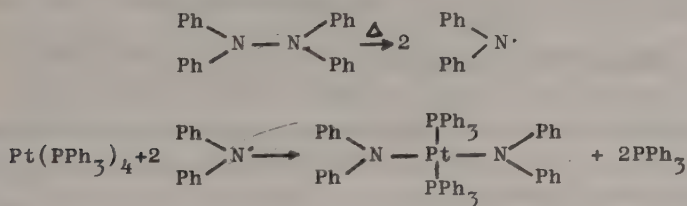
Für die Bildung wird folgender Reaktionsweg vorgeschlagen:



Amino-Platin(II)-Komplexe des Typs $(R'HN)XPt(PR_3)_2$ ($X = Cl, N_3, NHR'$) wurden vor kurzem durch Umsetzung von $Pt(PR_3)_4$ oder Hydridoplatin(II)-Verbindungen mit organischen Aziden erhalten (Lit.108,109).

2. Mit Tetraphenylhydrazin und Stickstoffoxidradikalen R_2NO

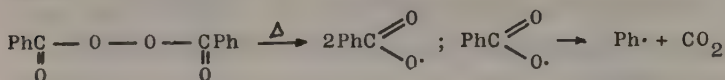
Tetra-aryl-substituierte Hydrazin-Derivate dissoziieren leicht unter Spaltung der N-N-Bindung in Radikale. Der Dissoziationsgrad hängt neben der Temperatur vor allem ab von der Art der Substituenten an den Arylgruppen. So dissoziiert z.B. Tetra-(p-methoxyphenyl)-hydrazin bereits bei Raumtemperatur zu 20% in das grüne Dianisylamin-Radikal (Lit.110), wogegen Tetraphenylhydrazin erst bei höheren Temperaturen merklich aufspaltet. Da jene Substituenten, die die Stabilität der Aminradikale und damit den Dissoziationsgrad des zu Grunde liegenden Hydrazins erhöhen, andererseits die Elektrophilie des Radikals stark vermindern, wurde Tetraphenylhydrazin und nicht etwa Tetraanisylhydrazin mit $Pt(PPh_3)_4$ umgesetzt. Folgende Reaktion wurde erwartet:



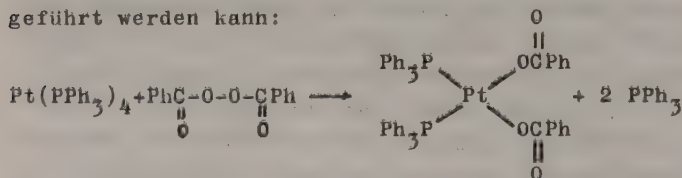
Die Umsetzung führt jedoch nicht zum gewünschten Ziel. Bei Raumtemperatur trat keine Reaktion ein; längeres Erhitzen auf 70-80° führte lediglich zu dem bereits von Wieland beschriebenen 9.10-Diphenyl-9.10-dihydrophenazin (Lit.111). Ebenso erfolgte mit den Stickstoffoxidradikalen R_2NO ($R=p$ -Methoxyphenyl; tert.-Butyl) auch nach längerer Reaktionszeit bei 80° in Benzol keine Reaktion.

3. Mit Dibenzoylperoxid

Dibenzoylperoxid zerfällt beim Erhitzen in Lösung gemäß (Lit.112):



Wenngleich bekannt ist, daß Sauerstoff im Vergleich zum Kohlenstoff nur eine geringe Affinität zum Platin aufweist, reagiert Dibenzoylperoxid bereits bei Raumtemperatur mit $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ in Benzol spontan unter Bildung von $\text{cis}-(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ($\mu = 9.4$ D in Benzol), was auf die leichte Bildung des Benzoyl-Anions zurückgeführt werden kann:



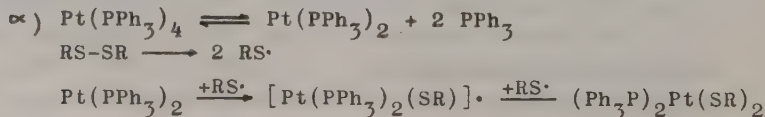
Vermutlich erfolgt hier die Spaltung der Peroxidbindung in der Koordinationssphäre des Metalls. Der Komplex wird durch die CO-Schwingungen der Carboxylatgruppe ($\nu_{\text{CO}} = 1640\text{cm}^{-1}$) charakterisiert.

4. Umsetzungen mit Dialkyl- bzw. Diaryl-Disulfanen

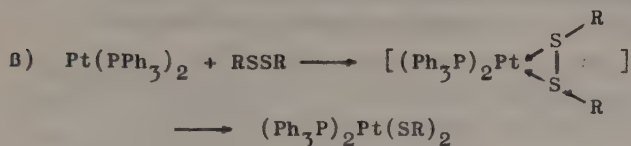
Disulfanderivate können thermisch oder photochemisch in Mercaptidradikale gespalten werden; für die Homolyse der S-S-Bindungen müssen etwa 60-80 kcal/Mol aufgewendet werden. (Lit.113)

Es wurde versucht zu klären:

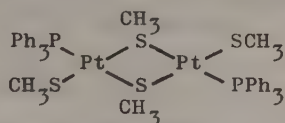
- Reagieren Disulfane mit $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ zu Mercapto-Platin(II)-Komplexen;
- verläuft die Reaktion nach einem Radikalmechanismus:



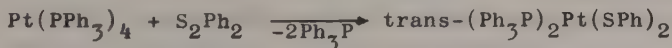
oder erfolgt die Spaltung der RS-SR-Bindung erst nach der Koordination des Disulfans an das Platin ?



Bei der Umsetzung von $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ mit Dimethyldisulfan wurde der dimere Komplex



erhalten; d.h., die Methylmercaptogruppe kann wegen ihrer relativ hohen Lewis-Basizität und ihrer geringen Raumerfüllung bevorzugt als Brückenligand fungieren. Deshalb dimerisiert der bis-Triphenylphosphin-bis-methylmercapto-platin(II)-Komplex leicht unter Abspaltung je eines Phosphinliganden. Bei der Umsetzung von $\text{Pt}(\text{Ph}_3)_4$ mit überschüssigem Diphenyldisulfid entstand nach einstündigem Rückflußkochen in Benzol quantitativ der monomere trans-Phenylmercapto-Komplex



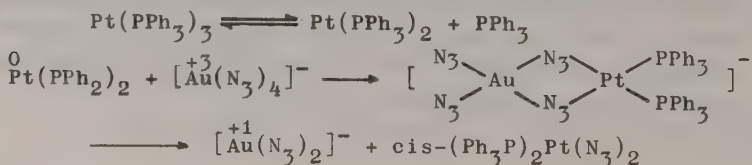
Die trans-Konfiguration ergibt sich aus der kleinen Kopplungskonstante im ^{31}P -NMR Spektrum. Es ist also eine thermische Spaltung der Disulfidbindung möglich. Wegen der leichten Bildung des Mercapto-Komplexes nehmen wir an, daß die Spaltung der S-S Bindung gemäß Schema b) nach der Koordination des Disulfidliganden erfolgt. Die Basizität des koordinierten Phenylmercaptids reicht allerdings nicht mehr aus, um PPh_3 unter Dimerisierung zu verdrängen; im Reaktionsgemisch konnte nur der monomere Komplex nachgewiesen werden.

Der Versuch $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ thermisch mit Di-tert.butyl-disulfan umzusetzen, führte selbst bei mehrfachem Disulfidüberschuß und einer Reaktionszeit von 24 Stdn. bei 80°C nicht zum gewünschten Ziel. Aus der tiefroten Lösung konnte kein einheitliches Produkt erhalten werden. Offensichtlich hatte sich $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ größtenteils zu $\text{Pt}(0)$ Klusterverbindungen $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_n]_x$ zersetzt.

Die sperrigen tert.-Butylgruppen verhindern anscheinend eine Koordination des Disulfans vor der Spaltung; d.h. die Aktivierungsenergie für die Bindungslösung kann nicht durch die konzertierte Oxydation am Komplex gesenkt werden, wie im Falle von $\text{R} = \text{Methyl}$ oder Phenyl. Demnach ist nur eine Radikalreaktion (Mechanismus a)) möglich. Die Temperatur von siedendem Benzol reichte zur Thermolyse von Di-tert.-butyl-disulfan nicht aus. Jedoch wurde in einem weiteren Ansatz bei Raumtemperatur unter Einwirkung von Tageslicht langsam durch Photolyse des Disulfans $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{S-t-Bu})_2$ gebildet.

5. Redox-Reaktion von Tetrakis(triphenylphosphin)-platin(0) mit $[\text{AsPh}_4][\text{Au}(\text{N}_3)_4]$

Vor einiger Zeit konnten wir die Bildung von N_3° -Radikalen bei der Photolyse der Tetraphenylarsoniumsalze $[\text{AsPh}_4][\text{Au}(\text{N}_3)_4]$ bzw. $[\text{AsPh}_4]_2[\text{Pb}(\text{N}_3)_4]$ durch Abfangreaktionen mit Olefinen nachweisen (Lit. 146). Bei der Redoxreaktion von $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3$ mit $[\text{AsPh}_4]_2[\text{Au}(\text{N}_3)_4]$ erfolgt die N_3 -Gruppenübertragung auch ohne Lichteinwirkung wahrscheinlich nach einem Brückenmechanismus (Lit. 147) (keine Bildung freier N_3° -Radikale):

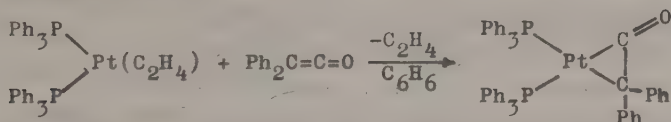


IV Reaktionen von Äthylen-bis(triphenylphosphin) platin(0) mit Ketenderivaten

Komplexe mit Ketenderivaten als Liganden waren bis vor kurzem unbekannt, was vor allem auf der extremen Empfindlichkeit dieser Verbindungen beruht. 1968 beschrieben T.Kobayashi et al. (Lit.114) die oxidative Addition von dimerem Keten an $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ bei der unter Aufspaltung der C-O-Bindung des Laktonringes und Verschiebung der Doppelbindung eine Chelatverbindung des Pt(II) entsteht.

Echte Ketenkomplexe fanden kürzlich A.P.Ginsberg und W.E.Silverthorn (Lit.115) bei der Umsetzung von Ir^{I} und Pt^0 -Komplexen mit Kohlenstoffsubdisulfid C_3S_2 . Die Autoren konnten nicht entscheiden, ob die Koordination an das Metall über die C=C oder die C=S-Bindung erfolgt.

1. Diphenylketen:

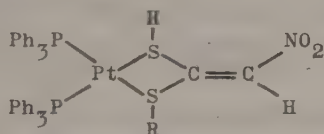


Bei der Umsetzung von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$ mit Diphenylketen (Lit.116) in absolutem Benzol in Stickstoffatmosphäre wurde ein gelbes feinkristallines Pulver isoliert. Die Verbindung ist empfindlich gegen Sauerstoff, Feuchtigkeit und Licht und verfärbt sich an Luft innerhalb weniger Minuten von gelb nach orange.

Die Cyclopropanonstruktur erscheint gesichert aufgrund der intensiven Carbonylfrequenz bei 1742cm^{-1} im IR-Spektrum; außerdem sind Pt-C-Bindungen allgemein stabiler als Pt-O-Bindungen.

zahlen verschoben sind. Daraus folgt, daß die Koordination des Ketenacetals nicht einfach durch die Bildung zweier Pt-C σ -Bindungen unter Verlust der C-C π -Bindung beschrieben werden kann, sondern durch eine Wechselwirkung von Pt-Valenzorbitalen mit dem polaren konjugierten System des Ketenacetals im Sinne des Dewar-Chatt-Duncanson-Modells (Lit. 119, 120) dargestellt werden sollte. Die Verschiebung der "Doppelbindungsfrequenz" nach kleineren Wellenzahlen weist auf eine Erhöhung der Elektronendichte im Liganden hin.

Prinzipiell ist auch eine Koordination über beide Schwefelatome denkbar, gemäß:



Eine eindeutige Entscheidung mit Hilfe der ^1H -NMR Spektroskopie war wegen der zu geringen Löslichkeit der Verbindungen nicht möglich.

Besondere Beachtung verdient, daß bei Koordination der Keten-S,S-acetale über die C=C Bindung an das Platin dissymmetrische Verbindungen gebildet werden (2a und 2b enthalten ein, 2c enthält zwei chirale Zentren).

^{14}N und ^{31}P -NMR-Untersuchungen an phosphinhaltigen
Pseudohalogenid-Platin(II)-Komplexen

1. ^{14}N -Kernresonanzuntersuchungen

Eine CNDO-2 Rechnung (CNDO = Complete Neglect of Differential Overlap) für die freien Ionen Cyanat, Thio-
cyanat und Azid (Lit.121) ergab für die höchsten besetz-
ten (HOMO) bzw. tiefsten unbesetzten (LUMO) Molekülor-
bitale folgende Energiewerte (in e V):

MO	OCN	SCN*	N ₃
π^*	+10.29	+11.90	+16.36
π^b	- 3.66	- 2.34	+ 0.10
σ^b	- 6.94	- 7.17	- 7.28

*) Die Berechnung erfolgte unter Einbeziehung
der $3d$ -Orbitale des Schwefels (Lit. 121)

Nach den berechneten Eigenwerten sind die Orbitale für
alle drei Liganden im Rahmen der Fehlergrenze konstant,
d.h. unter Vernachlässigung unterschiedlicher Metall-
Ligand- σ -Orbital-Wechselwirkung ist die σ -Donorfähig-
keit für OCN, SCN und N₃ äquivalent.

Die numerischen Werte der Energien (Dimension e V) der
zur π -Donorbildung Ligand $\rightarrow$ Metall geeigneten Orbita-
le π^b steigen an in Richtung OCN < SCN < N₃, parallel
dazu steigt auch die π -Basizität der Liganden. Die
Energie der niedrigsten unbesetzten Molekülorbitale
nimmt in gleicher Richtung zu; infolgedessen sinkt die
 π -Akzeptorfähigkeit in Richtung OCN > SCN > N₃ ab.

Die theoretischen Vorhersagen wurden am System
(R₃P)₂PtX₂ auf ihre Verwendbarkeit zur Interpretation
der ^{14}N -chemischen Verschiebungen überprüft (X = -NCO,
-NCS, -N₃; die Koordination erfolgt auch bei NCO und
NCS über Stickstoff).

Tab. : ^{14}N -chemische Verschiebungen (mit gesättigter wäßriger NaNO_3 -Lösung als externem Standard) von Diisocyanato-, Diisothiocyanato- und Diazidoplatin(II)-Komplexen; Koordinationsverschiebungen

K.V. in ppm ^c	NCO		NCS	N ₃
cis-(Ph ₃ P) ₂ PtX ₂	+52 ^a	+50 ^b	+66 ^b	+74 ^a
cis-(BuPh ₂ P) ₂ PtX ₂	+59	+58	+67	(+88?)
cis-(Bu ₂ PhP) ₂ PtX ₂	+78	+81	-	+67
cis-(Bu ₃ P) ₂ PtX ₂	+94	+98	+71	+49

^a Messungen in CH_2Cl_2 , Dissertation P.H.Kreutzer

^b Messungen in CHCl_3

^c Die Koordinationsverschiebung ist definiert als Differenz der NMR-Signale des koordinierten und freien Liganden

$$\text{K.V. [ppm]} = \delta_{\text{M-L}} - \delta_{\text{L}}$$

Für die magnetische Abschirmung eines Kerns ist in erster Näherung der paramagnetische Term verantwortlich (Lit.122-126): Übernahme von Elektronendichte durch Metall $\leftrightarrow$ Ligand σ -Bindung führt zur Verschiebung der ^{14}N Signale nach höherem Feld (Zunahme des paramagnetischen Terms). Wegen der nahezu gleichen Lagen der σ^b Orbitale sollte bei Variation des Phosphins mit NCO, NCS und N₃ Liganden reine σ -Bindung eine äquivalente Verschiebung verursachen. Eine $d\pi - p\pi$ -Rückbindung Metall $\rightarrow$ Ligand verringert, eine $d\pi - p\pi$ -Bindung Ligand $\rightarrow$ Metall erhöht die Koordinationsverschiebung.

Es wurde bei NCO-Komplexen ein Anstieg der Koordinationsverschiebung mit zunehmender Basizität des Phosphins

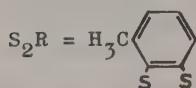
3. trans-Pentafluorophenylthio-bis(triphenylphosphin)-
platin(II)

X	δ_P	K.V.	J_{Pt-P}
$(Ph_3P)_2Pt(SC_6H_5)_2$	-22,2	-28,3	2869
$(Ph_3P)_2Pt(SC_6F_5)_2$	-18,0	-24,1	2984
$(Ph_3P)_2Pt(H)SC_6F_5$	-28,7	-34,8	3027
$(Ph_3P)_2Pt(CN)SC_6F_5$	-29,2	-35,3	-
$(Bu_3P)_2Pt(SC_6H_5)_2$	- 4,7	-37,0	2495 *
$(Bu_3P)_2Pt(SC_6F_5)_2$	- 5,0	-37,3	2442

*) (Lit.129)

4. cis-Tolyl-2,3-dithio-bis(triphenylphosphin)platin(II)

X	δ_P	K.V.	J_{Pt-P}
$(Ph_3P)_2PtS_2R$	-19,6	-25,7	2885
$[Ph_2(n-Bu)P]_2PtS_2R$	- 6,1	-23,2	2834
$[Ph(n-Bu)_2P]_2PtS_2R$	+ 4,7	-21,5	2746
$[(n-Bu)_3P]_2PtS_2R$	+ 2,6	-29,7	2743



gefunden ($\text{Ph}_3\text{P} < \text{BuPh}_2\text{P} < \text{Bu}_2\text{PhP} < \text{Bu}_3\text{P}$), die ^{14}N -Werte von Isothiocyanato-Komplexen bleiben bei Variation des Phosphins konstant, bei Azidokomplexen dagegen nehmen sie in Richtung $\text{Ph}_3\text{P} > \text{BuPh}_2\text{P} > \text{Bu}_2\text{PhP} > \text{Bu}_3\text{P}$ ab.

Die Ergebnisse werden wie folgt interpretiert:

1. Im Isocyanat dominiert wegen der relativ niedrigen Lage des π^* -LUMO die π -Akzeptorwirkung über σ und π Donorwirkung Ligand $\rightarrow$ Metall (NCO ist schwächster π Donor). K.V. ^{14}N steigt an mit zunehmender Basizität bzw. abnehmender π -Akzeptorfähigkeit des trans-ständigen Phosphins.
2. Die energetisch höheren π^b und π^* Orbitale im NCS führen zu einem Ausgleich der Elektronendichte am Stickstoff. ^{14}N ist unabhängig vom trans-ständigen Phosphin.
3. Azid ist wegen des hohen π^* Niveaus ein sehr schwacher π -Akzeptor, dagegen ist das π^b HOMO besonders für eine $d\pi p\pi$ Ligand $\rightarrow$ Metall Donorbindung geeignet. K.V. ^{14}N sinkt ab mit abnehmender π -Akzeptorfähigkeit des Phosphins.

2. ^{31}P -chemische Verschiebungen von $(\text{R}_3\text{P})_2\text{MXY}$ -Komplexen

Bei koordinierten Phosphinen sind die ^{31}P -Signale mit wenigen Ausnahmen gegenüber dem freien Liganden nach tieferem Feld verschoben (Lit.128).

Für die phosphinhaltigen Komplexe $(\text{R}_3\text{P})_2\text{PtX}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{N}_3, \text{NCO}$) (Lit.129,130) nimmt der Betrag der Koordinationsverschiebung ab mit zunehmender Basizität des Phosphins. Im Gegensatz dazu steht die Reihenfolge der K.V. in $\text{cis}-(\text{R}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{S}_2\text{R}')$ ($\text{S}_2\text{R}' = 3\text{-Methyl-1,2-dithiophenolat}$) s.Tab.VII.

Bei cis-trans Isomeren $(\text{R}_3\text{P})_2\text{MX}_2$ ($\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}$) ist die relative Lage der ^{31}P -Signale vertauscht, d.h. auch unter

Tab.VII ^{31}P -chemische Verschiebungen verschiedener Phosphin-platin-Komplexe (in CHCl_3 mit H_3PO_4 als externem Standard)

1. trans-Hydrido-pseudohalogenid-bis(triphenylphosphin)-platin(II)

X	$\delta_{\text{Pt-P}}$	K.V.	$J_{\text{Pt-P}}$
Cl	-28,3	-34,4	3001 *
Br	-28,5	-34,6	2981 *
J	-28,3	-34,4	2928 *
NCO	-26,7	-32,8	3016 *
$\text{C}(\text{CN})_3$	-27,0	-33,1	2933
$\text{C}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_3$	-22,8	-28,9	2804
$\text{OC}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$	-22,4	-28,5	2812
$\text{S-C} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{O} \end{smallmatrix}$	-13,2	-19,3	-
SC_6F_5	-28,7	-34,8	3027

2. trans-Cyano-pseudohalogenid-bis(triphenylphosphin)-platin(II)

X	δ_{P}	K.V.	$J_{\text{Pt-P}}$
Br	-17,7	-33,8	-
J	(-29,1)	-35,2	(2895)
N_3	-18,3	-24,4	2560
NCO	-16,7	-22,8	2470
NCS	-16,7	-22,8	2417
$\text{C}(\text{CN})_3$	-16,5	-22,6	2331
Phthalimid	-18,6	-24,7	2575
$\text{C}_6\text{F}_5\text{S}$	-29,2	-35,3	-
$\text{p-Cl}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CN}_4$	-17,7	-23,4	-
$\text{p-O}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CN}_4$	-17,9	-24,0	-
CH_3CN_4	-17,7	-23,4	-

*) (Lit.129)

Einbeziehung von π -Bindungseffekten zur magnetischen Abschirmung der Phosphorkerne ist bisher keine Vorhersage der ^{31}P -chemischen Verschiebung möglich.

Ein übereinstimmender Gang der ^{31}P -Signale wurde bei den Komplexen $\text{trans}-(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtHX}$ und $\text{trans}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CN})\text{X}$ festgestellt.

3. Lösungsmittelabhängigkeit der Kopplungskonstanten

$J_{\text{Pt-P}}$

Die Abhängigkeit chemischer Verschiebungen von der Natur des Lösungsmittels ist in der NMR-Spektroskopie seit langem bekannt (Lit. 131). Dagegen wurden bis etwa 1960 Kopplungskonstanten als Lösungsmittel-unabhängig angenommen unter der Voraussetzung, daß keine chemischen oder Konformations-Änderungen bei der Variation des Lösungsmittels auftreten. In den letzten zehn Jahren wurden jedoch für verschiedene Verbindungen Lösungsmittel-abhängiger Kopplungskonstanten gefunden (Lit.132,133), in einem Fall sogar unter Wechsel des Vorzeichens von $J_{\text{B-F}}$ (Lit.134,135) in BF_4^- .

Allgemein werden Lösungsmittelleffekte in drei Klassen eingeteilt (Lit.132):

- a) spezifische Wechselwirkungen wie Ionenpaar-Bildung, Wasserstoffbrückenbindung und π -Komplexbildung,
- b) Reaktionsfeld-Effekte, d.h. Polarisierung einer nicht polaren Substanz durch ein polares Lösungsmittel unter Bildung eines elektrischen Feldes am Ort der gelösten Moleküle und Stark-Effekte bei Polarisierung einer unpolaren Substanz durch polare Lösungsmittelmoleküle,
- c) Dispersions-Wechselwirkung zwischen unpolarem Lösungsmittel und unpolarer Substanz (generell der schwächste Effekt).

Tab.VIII: Lösungsmittelabhängigkeit der ^{195}Pt - ^{31}P -Kopplungskonstanten in $\text{cis}(\text{Bu}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2$, $\text{trans}(\text{Bu}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2$ und $\text{trans}(\text{Bu}_3\text{P})_2\text{PtJ}_2$

$\text{cis}-(\text{Bu}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2$	$\delta_{\text{P}}[\text{ppm}]$	$J_{\text{Pt-P}}[\text{Hz}]$
CHCl_3	-1,4	3508
CH_2Cl_2	-1,4	3505
$\text{CHCl}_3/\text{n-C}_6\text{H}_{14}$ (1:4)	-1,08	3494
CCl_4	-1,0	3497
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	-0,96	3497
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$	-1,20	3489
CS_2	-1,06	3487
CH_3COCH_3	-0,9	3487
$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{PO}$	-1,57	3481
$\text{trans}(\text{Bu}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2$ (Lit. 128)		$J_{\text{Pt-P}}[\text{Hz}]$
CH_2Cl_2	-	2392
CHCl_3	-	2380
$\text{CHCl}_3/\text{C}_6\text{H}_{12}$ (1:1)	-	2410
C_6H_{12}	-	2439
CCl_4	-	2420
$\text{trans}(\text{Bu}_3\text{P})_2\text{PtJ}_2$	$\delta_{\text{P}}[\text{ppm}]$	$J_{\text{Pt-P}}[\text{Hz}]$
CH_2Cl_2	+7,7	2257
CHCl_3	+7,9	2266 *)
$\text{CHCl}_3/\text{n-C}_6\text{H}_{14}$ (1:1)	+8,1	2287
$\text{n-C}_6\text{H}_{14}$	+8,3	2304
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$	+7,6	2262

*) Der von Venanzi et al. (Lit. 128) angegebene Wert $J_{\text{Pt-P}} = 2200 \text{ Hz}$ weicht von unserer reproduzierbaren Messung stark ab. (möglicherweise Druckfehler bei der Veröffentlichung)

Pidcock, Richards und Venanzi berichteten vor einiger Zeit kurz über die Abhängigkeit von $J_{195\text{Pt}-31\text{P}}$ in trans- $(\text{Bu}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2$ (Lit.128).

Wir untersuchten die Kopplungskonstanten $J_{\text{Pt-P}}$ von trans- $(\text{Bu}_3\text{P})_2\text{PtJ}_2$ und cis- $(\text{Bu}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2$ vor allem im Hinblick auf die Vergleichbarkeit der Kopplungskonstanten von phosphinhaltigen Platinkomplexen. Bei Verwendung von Lösungsmitteln mit verschiedener Polarität und unterschiedlichen Solvatisierungseigenschaften weicht $J_{\text{Pt-P}}$ weniger ab als $\pm 2\%$ vom Mittelwert (der mittlere Meßfehler bei gegebenem Lösungsmittel beträgt 2 ‰). Überraschenderweise liegen auch bei Lösungsmitteln, die als Komplexliganden fungieren können -wie Benzonitril oder Schwefelkohlenstoff- die Werte $J_{\text{Pt-P}}$ innerhalb des normalen Streubereichs von 2%.

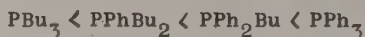
In Mischungen aus Chloroform/Hexan steigt $J_{\text{Pt-P}}$ bei trans-Komplexen $(\text{Bu}_3\text{P})_2\text{PtX}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{J}$) an mit zunehmendem Hexan-Anteil (abnehmende Polarität des Lösungsmittels). Bei dem stark polaren Komplex cis- $(\text{Bu}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2$ ($\epsilon = 15 \text{ D}$) wird ein entgegengesetzter Effekt beobachtet; d.h. in diesen Fällen dürften Reaktions-Feld und Stark-Effekt für die Änderung der Kopplungskonstanten bestimmend sein. Eine semi-quantitative Betrachtung im Rahmen des Onsager-Modells (Reaktions-Feld) (Lit.136,137,138) bzw. für den Stark-Term von Baur und Nicol (Lit.139) erschien wegen der zur Messung notwendigen hohen Konzentration der Lösungen (1 mMol/1.2ml Lösung) nicht sinnvoll.

4. Metall-Phosphor-Kopplungskonstanten phosphinhaltiger Platin(II)-Komplexe

Die Kopplungskonstante J_{NN} , zweier Atomkerne N und N' kann als Summe von vier Termen beschrieben werden (Lit.131). Die ersten drei Terme repräsentieren die verschiedenen Beiträge der Kern_i $\leftrightarrow$ Elektron $\leftrightarrow$ Kern_k -Wechselwirkung.

- $J_{NN}^{(1)}$: Spin-Bahn-Wechselwirkung
 $J_{NN}^{(2)}$: Dipol-Dipol-Wechselwirkung
 $J_{NN}^{(3)}$: Fermi-Kontakt-Term
 $J_{NN}^{(4)}$: Internukleare-Dipol-Dipol-Wechselwirkung
 (nur in Festkörpern wirksam)

Der Fermi-Kontakt-Term liefert nach bisherigen Ergebnissen auch für die schwereren Kerne den überwiegenden Beitrag, d.h. ausschlaggebend ist die s -Elektronendichte an beiden Kernorten (Lit.126,131). Nach Berechnungen von J.A.Pople (Lit.140,141) kann die Größe der J_{Pt-P} Kopplungskonstante proportional zur Stärke der Metall-Phosphor σ -Bindung (Lit.126,128) sein. Dagegen wurde bei Dichloro- (Lit.129), Dibromo-, Diazido-, Diisocyanato- (Lit.130) und o-Dithiophenolat-platin(II)-Komplexen eine Zunahme der Kopplungskonstanten J_{Pt-P} in der Reihenfolge



beobachtet, d.h. im Gegensatz zur Erwartung sinkt J_{Pt-P} bei steigender σ -Donorfähigkeit und abnehmender π -Akzeptorfähigkeit des Phosphins. Bei den tetraedrischen Quecksilberverbindungen $(R_3P)_2\text{HgX}_2$ sind $\text{Hg-P } d\pi-d\pi$ Bindungen nicht anzunehmen (Lit.144); bei diesen Verbindungen entspricht $J_{\text{Hg-P}}$ der Basizität d.h. dem σ -Donorvermögen der koordinierten Phosphinliganden (Lit.144).

Ebenso wurde bei Vergleich der Kopplungskonstanten $\text{trans}-(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{H})\text{X}$ (Lit.145), $\text{trans}-(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CH}_3)\text{X}$ (Lit.142), $\text{trans}-(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{H})\text{X}$, $\text{trans}-(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CN})\text{X}$ bei Variation von X keine gleichmäßige Änderung von J_{Pt-P} gefunden. Wir führen diese Abweichungen auf einen Einfluß der $d\pi-d\pi$ Wechselwirkung über $J_{Pt-P}^{(1)}$ und $J_{Pt-P}^{(2)}$ auf die Kopplungskonstante zurück:

$$J_{Pt-P} = \sum_i J_{Pt-P}^{(i)}$$

d.h. bei schweren Kernen können die Kopplungskonstanten mit Hilfe des Fermi-Kontakt-Terms nicht vollständig interpretiert werden.

Bei Dimercapto-bis(phosphin)-platin-Komplexen wurden im Falle des Dithiophenolatliganden $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{S}_2^{2-}$ ungewöhnlich niedrige Werte der Kopplungskonstanten $J_{\text{P-Pt}}$ gefunden, im Vergleich zum Bereich der trans-Dimercapto - Komplexe (s.Tab.VII). In allen bisher vermessenen Platin(II)-Komplexen sind die Kopplungskonstanten $J_{\text{Pt-P}}$ cis etwa um den Faktor 1.5 größer als bei den entsprechenden trans-Isomeren (Lit.128). XPA-Messungen an Nickel-dithiolatkomplexen (Lit.146) deuten auf eine ungewöhnlich hohe Elektronendichte am Ni-Atom hin (nullwertiges Ni). Ein Vergleich von $J_{\text{Pt-P}} (\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3)$: 2885 Hz mit $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtC}_2\text{H}_4$: 3700 Hz weist auf eine relativ schwache Pt-P-Bindung im Dithiolatkomplex hin (starke Wechselwirkung von Pt- $d\pi$ -Orbitalen mit dem konjugierten $p\pi$ -System des Liganden).

C Experimenteller Teil

Allgemeine Vorbemerkungen

Die Reaktionen wurden im allgemeinen in frisch destillierten, trockenen Lösungsmitteln und in nachgereinigter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Als Gefäße dienten Schlenkrohre und Rundkolben mit seitlich angesetztem Hahn. Die Aufnahme der Infrarot-Spektren erfolgte mit einem Perkin-Elmer-IR-Doppelstrahlphotometer Modell 21 sowie einem Gitterspektrophotometer Modell 325; Übersichtsmessungen im NaCl-Bereich wurden mit einem Perkin-Elmer-Infracord Modell 137 durchgeführt.

Die Raman-Spektren lieferte ein Ramanspektrometer PH 1 der Firma Coderg, ausgerüstet mit einem Krypton-Laser der Coherent-Radiation-Laboratories Modell 52.

Die ^1H -NMR-Spektren wurden mit einem Gerät der Fa. Varian Modell A 60, die ^{14}N - und ^{31}P -NMR-Spektren mit einem Varian HA 100 Kernresonanzspektrometer aufgenommen.

Molekulargewichte wurden osmometrisch (Mechrolab-Dampfdruckosmometer), Dipolmomente in Benzol nach der Methode von Guggenheim erhalten. Leitfähigkeitsmessungen erfolgten in einem Gefäß mit Pt-Elektroden.

Zur Aufnahme der Elektronenspektren diente ein Spektralphotometer SP 800 der Firma Leitz.

C, H und N wurden im mikrochemischen Labor des Instituts für anorganische Chemie der Universität München, andere Elemente (Cl, S, P, Pt) von E. Pascher, Bonn, bestimmt.

I. Oxidative Addition von Protonensäuren an Tetrakis-triphenylphosphin-platin(0)

1. Umsetzungen mit Nitroalkanen

1.1 Reaktion mit 2-Nitropropan: cis-Dinitro-bis-triphenylphosphin-platin(II)

1.25g (1 mMol) $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ werden in 40ml absolutem Benzol gelöst und mit 20ml frisch destilliertem 2-Nitropropan versetzt. Die goldgelbe Lösung wird 4 Tage bei Licht- und Luftausschluß (N_2 -Atmosphäre) unter Rückfluß gekocht (Ölbadtemperatur $100-120^\circ\text{C}$). Gegen Ende der Reaktion fällt ein blaßgelber, feinkristalliner Niederschlag aus. Die Lösung wird heiß durch eine G3-Glasfritte filtriert und der Rückstand mit warmem Benzol und Petroläther gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. Farblose Kristalle.

$(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_2$ (811,7) Ber.: C 53.27 H 3.75 N 3.45
Gef.: C 52.99 H 4.12 N 2.81

Aus der Mutterlauge kann mit Petroläther weitere Substanz ausgefällt werden. Gesamtausbeute: 300mg (40% d.Theorie).

1.2 Reaktion mit Nitroäthan: cis-Dinitro-bis-triphenylphosphin-platin(II)

1.5g (~ 1 mMol) $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3$ gelöst in 50ml Benzol und 30ml Nitroäthan werden 3 Tage unter Stickstoff und Lichtausschluß zum Sieden erhitzt. Aus der orangen Lösung fallen in der Kälte 100mg ($\sim 10\%$ d.Theorie) des Dinitrokomplexes aus. Aufarbeitung wie oben.

1.3 Versuch zur Umsetzung mit tert.-Nitrobutan

0,6g (0,5 mMol) $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ werden in 30ml Benzol gelöst und mit 10g $(\text{CH}_3)_3\text{CNO}_2$ versetzt. Die klare Lösung wird 14 Tage unter Stickstoff ohne Lichtzutritt gekocht. Die

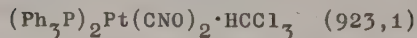
Lösung verfärbt sich langsam über orange nach tiefrot (Bildung von Triphenylphosphin Pt(0) Clusterverbindungen). Beim Abkühlen fällt kein Nitrokomplex aus. Nach Einengen der Lösung im Vakuum verbleibt ein tieferoter öliger Rückstand. IR: kein νNO_2 von $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_2$ nachweisbar.

1.4 Versuch zur Umsetzung mit Nitromethan

0.6g (0,5 mMol) $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ werden in 30ml Benzol und 10ml Nitromethan 70 Stdn. unter N_2 zum Sieden erhitzt. Rotfärbung der Lösung; keine Reaktion.

1.5 Reaktion von Tetrakis-triphenylphosphin-platin(0) mit Nitromethan in polarem, protischen Medium: trans-Difulminato-bis-triphenylphosphin-platin(II)

1.25g (1 mMol) $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ werden in 60ml Benzol/Athanol/Wasser/Nitromethan (1:1:1:3) unter N_2 und bei Lichtabschluß unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittelgemisch bildet oberhalb 60°C eine Phase, in der sich der Platin(0)-Komplex innerhalb einiger Stunden völlig löst. Nach 50 Stdn. fällt der Fulminato-Komplex bereits in der Hitze teilweise aus; er wird aus dem erkalteten Reaktionsgemisch abfiltriert und aus Chloroform/Petroläther umkristallisiert: Farblose Kristalle, die 1 Mol Chloroform pro Formeleinheit des Komplexes enthalten. Ausbeute 0.75g (80%).



Ber.: C 50,75 H 3,39 N 3,03

Gef.: C 50,86 H 3,68 N 3,19 Mol.Gew. 921

IR: $2\nu_{\text{S}}\text{CNO} = 2325\text{cm}^{-1}$; $\nu_{\text{as}}\text{CNO} = 2190\text{cm}^{-1}$; $\nu_{\text{S}}\text{CNO} = 1153\text{cm}^{-1}$
(in KBr)

1.6 Umlagerung Fulminat - Isocyanat

Thermische Umlagerung

- a) 100mg (0,1 mMol) trans-Difulminato-bis(triphenylphosphin)-platin(II) werden in 10ml absolutem, säurefreien (!) Chloroform unter Ausschluß von Licht 14 Tage auf 60° erhitzt. Der Komplex wird nach Abziehen des Lösungsmittels unverändert zurückgewonnen.
- b) Jeweils 10mg (0,01 mMol) trans-(PPh₃)₂Pt(CNO)₂ · CHCl₃ werden in 0,1ml Nujol suspendiert und unter N₂ in Mikroampullen eingeschmolzen. Nach Eintauchen in ein thermostatisierbares Silikonölbad und anschließendem Abschrecken mit kaltem Wasser wird die thermische Umlagerung CNO → NCO IR-spektroskopisch verfolgt. Erst oberhalb 200°C verläuft die Reaktion mit merklicher Geschwindigkeit ($\nu_{\text{as}}^{\text{NCO}}$ bei 2260cm⁻¹).

katalytische Isomerisierung CNO → NCO mit organischen Carbonylverbindungen:

Intermediäre Bildung von Dioxazolato-Komplexen

a) Reaktion mit Benzophenon:

180mg (0,2 mMol) trans-(PPh₃)₂Pt(CNO)₂ werden in 15ml säurefreiem Chloroform mit 80mg (0,4 mMol) Benzophenon p.a. über Nacht auf 40°C erwärmt. Die Lösung wird im Vakuum eingedunstet und der trockene Rückstand zur Entfernung des Benzophenons mit mehreren Anteilen Äther gewaschen. cis-(PPh₃)₂Pt(NCO)₂ IR: $\nu_{\text{as}}^{\text{NCO}} = 2238\text{cm}^{-1}$ (in CHCl₃)

b) Reaktion mit Aceton

180mg (0,2 mMol) trans-(PPh₃)₂Pt(CNO)₂ werden in 15ml Aceton suspendiert und in eine Druckampulle (20-30 atü) eingeschmolzen. Die Ampulle wird mit einem Stahlmantel gesichert und 100 Stdn. auf 90-100°C erwärmt. Innerhalb einiger Stunden löst sich der Komplex quantitativ im überhitzten Lösungsmittel. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur kristallisieren langsam große

glänzende Schuppen von $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{NCO})_2 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ aus. Das Aceton kann durch mehrtägiges Trocknen am Hochvakuum bei 100°C entfernt werden.

1.6 Reaktion mit organischen Thiocarbonylverbindungen: Intermediäre Bildung von Thioxazolato-Komplexen

a) Reaktion mit Schwefelkohlenstoff: cis-Dithiocyanatobis(triphenylphosphin)platin(II)

180mg (0,2 mMol) $\text{trans}-(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{CNO})_2$ werden in 5ml (durch Behandeln mit Quecksilber von gelöstem S_8 befreitem) frisch destilliertem CS_2 zwei Tage unter N_2 bei Lichtausschluß am Rückflußkühler gekocht. Das Lösungsmittel wird anschließend abdestilliert und der leicht gelbliche Rückstand aus Chloroform unter Zusatz von etwas Triphenylphosphin umkristallisiert $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{NCS})_2$ IR $\nu_{\text{as}} \text{NCS} = 2110\text{cm}^{-1}$.

b) Reaktion mit Thiobenzophenon

100mg (0,1 mMol) $\text{trans}-(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{CNO})_2$ werden in 10ml absolutem (Äthanol- und säurefreiem) Chloroform unter sorgfältigem Ausschluß von Luftfeuchtigkeit (N_2 -Atmosphäre) mit 50mg (0,25 mMol) Thiobenzophenon versetzt. Nach 15 Stdn. bei 30°C ist die anfangs tiefblaue Lösung durchsichtig grünlichblau geworden. Das Chloroform wird bis auf etwa 1ml im Vakuum abgezogen; mit Äther/Petroläther fallen farblose Kristalle aus.

IR $\nu_{\text{as}} \text{NCS} = 2110\text{cm}^{-1}$
 $\nu_{\text{as}} \text{NCO} = 2238\text{cm}^{-1}$

1.6. Reduktion Fulminat $\rightarrow$ Cyanid mit Phosphinen Dicyano-bis(phosphin)platin(II)-Komplexe

a) Reduktion mit Triphenylphosphin: trans-Dicyano-bis(triphenylphosphin)platin(II)

100g (0,1 mMol) $\text{trans}-(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{CNO})_2 \cdot \text{CHCl}_3$ werden in 10ml Chloroform mit 100mg (0,4 mMol) Triphenylphosphin

3 Stdn. auf 60° erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Waschen mit Äther erhält man farblose Kristalle von $\text{trans}-(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{CN})_2 \cdot \text{CHCl}_3$.
 $\text{IR } \nu_{\text{CN}} = 2132\text{cm}^{-1}$

b) Reduktion mit Triäthoxyphosphin:

trans-Dicyano-bis(triphenylphosphin)platin(II)

200mg (0,2 mMol) $\text{trans}-(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{CNO})_2 \cdot \text{CHCl}_3$ werden in 10ml Chloroform mit 70mg (0,4 mMol) Triäthoxyphosphin unter N_2 3 Stdn. auf 30° erwärmt. Aufarbeiten wie oben. Umkristallisieren aus CHCl_3 /Äther unter Zusatz von etwas Triphenylphosphin ergibt:

$\text{trans}-(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{CN})_2$ (771,7)

Ber.: C 59,14 H 3,92 N 3,63

Gef.: C 58,23 H 4,12 N 3,46

c) Reduktion mit 1,2-bis(diphenylphosphino)äthan: cis-Dicyano-1,2-bis(diphenylphosphino)äthan-platin(II)

100mg (0,1 mMol) $\text{trans}-(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{CNO})_2 \cdot \text{CHCl}_3$ werden mit 80mg (0,2 mMol) $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ in 5ml Chloroform 2 Stdn. auf 60° erwärmt (N_2 Atmosphäre). Anschließend wird das Chloroform abdestilliert und der farblose Rückstand zur Entfernung der Phosphinoxide mit Äther ausgewaschen. Farblose Kristalle.

$\text{cis}-(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)\text{Pt}(\text{CN})_2$ (645,6)

Ber.: C 52,10 H 3,75 N 4,34

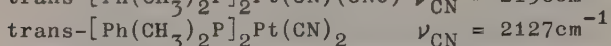
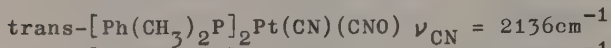
Gef.: C 51,84 H 4,01 N 4,16

$\text{IR } \nu_{\text{CN}} = 2142\text{cm}^{-1}(\text{m}), 2135\text{cm}^{-1}(\text{sch})$

d) Reduktion von trans-Difulminato-bis(phenyldimethylphosphin)-platin(II) mit Phenyldimethylphosphin:
trans-Dicyano-bis(phenyldimethylphosphin)-platin(II)

Eine Lösung von 50mg (0,1 mMol) $\text{trans}-(\text{Ph}(\text{CH}_3)_2\text{P})_2\text{Pt}(\text{CNO})_2$ (dargestellt aus 60mg $\text{cis}(\text{Ph}(\text{CH}_3)_2\text{P})_2\text{PtBr}_2$ und 80mg Ph_4AsCNO) in CHCl_3 wird unter strengem Sauerstoffausschluß mit 30mg $(\text{CH}_3)_2\text{PPh}$ versetzt und die Reaktion in einer

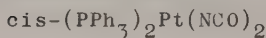
Lösungsmittelküvette IR-spektroskopisch verfolgt; innerhalb von 45 Min. ist die Reaktion zu mehr als 90% abgelaufen. Der gemischte Cyano-fulminato-Komplex ist spektroskopisch nachweisbar.



1.6. Versuche zur Stabilisierung von Isoknallsäure als Ligand am Platin: Reaktion von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CNO})_2$ mit Protonensäuren

a) Protonenkatalysierte Umlagerung $\text{CNO} \rightarrow \text{NCO}$:
cis-Diisocyanato-bis(triphenylphosphin)-platin(II)

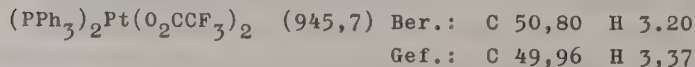
180mg (0,2 mmol) trans- $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{CNO})_2 \cdot \text{CHCl}_3$ werden in 10ml absolutem Chloroform gelöst und die Reaktion nach Zugabe von 3 Tropfen Eisessig IR-spektroskopisch verfolgt. Die Lage der $\nu_{\text{as}}\text{CNO}$ des Fulminatokomplexes ändert sich im sauren Medium nicht. Im Verlauf von 12 Stdn. bei 30-40°C verschwindet $\nu_{\text{as}}\text{CNO}$ bei 2189cm^{-1} , bei gleichzeitiger Zunahme der $\nu_{\text{as}}\text{NCO}$ ($2260 \rightarrow 2238\text{cm}^{-1}$). Das Reaktionsprodukt wird durch Ausfällen mit Äther/Petroläther (1:1) isoliert.



b) Umlagerung $\text{CNO} \rightarrow \text{NCO}$ und Substitution von NCO^- gegen F_3CCOO^- , Cl^- und PhS^-

Reaktion mit Trifluoressigsäure:

180mg (0,2 mmol) trans- $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{CNO})_2 \cdot \text{CHCl}_3$ werden in 15ml CHCl_3 mit 100mg Trifluoressigsäure versetzt. Nach 15 Stdn. bei Raumtemperatur wird mit Äther gefällt und die farblosen Kristalle mit Äther und Petroläther gewaschen.



c) Reaktion mit Chlorwasserstoff: cis-Dichloro-bis-(triphenylphosphin)-platin(II)

100mg (0,1 mMol) $\text{trans-(PPh}_3)_2\text{Pt(CNO)}_2 \cdot \text{CHCl}_3$ werden in 7ml Chloroform gelöst. In die farblose Lösung wird bei Raumtemperatur ein rascher Strom trockenen HCl-Gases eingeleitet; die Lösung färbt sich gelb. Nach 3 Min. wird die Reaktion beendet und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Nach Umkristallisieren aus CHCl_3 /Petroläther farblose Kristalle $\text{cis-(PPh}_3)_2\text{PtCl}_2$
 $\text{IR } \nu_{\text{Pt-Cl}} = 300,320\text{cm}^{-1}$

d) Reaktion mit Thiophenol: trans-Dithiophenolato-bis(triphenylphosphin)-platin(II)

100ml (0,1 mMol) $\text{trans-(PPh}_3)_2\text{Pt(CNO)}_2 \cdot \text{CHCl}_3$ werden in 5ml Chloroform mit 250mg (~ 2 mMol) Thiophenol (frisch destilliert) unter N_2 1 Std. unter Rückfluß gekocht. Die gelbe Lösung wird im Vakuum bis zur Trockene eingeengt. Nach Umkristallisieren aus triphenylphosphinhaltigem Chloroform/Petroläther schöne honiggelbe Kristalle.

$\text{trans-(PPh}_3)_2\text{Pt(SPh)}_2$ (938,0)

Ber.: C 61,46 H 4,30 S 6,84 P 6,60

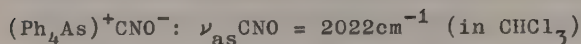
Gef.: C 61,28 H 4,48 S 6,62 P 6,62

1.7. Reaktion von $\text{trans-(PPh}_3)_2\text{Pt(CNO)}_2$ mit Tetraphenylarsoniumcyanid

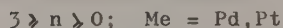
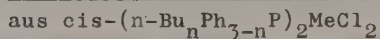
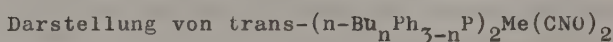
Darstellung von Tetraphenylarsoniumfulminat

Eine Lösung von 450mg (0,5 mMol) $\text{trans(PPh}_3)_2\text{Pt(CNO)}_2$ in 40ml absolutem säurefreien (!) Chloroform wird mit 200mg (0,5 mMol) reinem Tetraphenylarsoniumcyanid unter Lichtausschluß 10 Tage bei Raumtemperatur umgesetzt. Anschließend wird das Lösungsmittel einrotiert und der Rückstand mit Wasser gewaschen. Die vereinigten Waschlösungen werden bei Raumtemperatur im Vakuum ein-

gedampft. Der Rückstand wird aus Chloroform/Äther, Petroläther umkristallisiert. Farblose Kristallnadeln, die sich mit der Zeit beige färben. Ausbeute 80-100mg $\pm$ 40-50% d.Theorie.



1.7. Darstellung von Fulminatokomplexen durch Metathesis mit Tetraphenylarsoniumfulminat



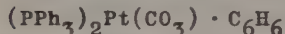
Eine konzentrierte Lösung des entsprechenden Dichlorokomplexes in Chloroform wird mit der stöchiometrischen Menge Tetraphenylarsoniumfulminat im gleichen Solvens tropfenweise versetzt. Bei kleinen Ansätzen (0,1 mMol) kann das Arsoniumfulminat in einer Portion zugegeben werden. Die Reaktionen erfolgen augenblicklich und quantitativ. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der kristalline Rückstand zur Entfernung des gebildeten Tetraphenylarsoniumchlorids mehrmals mit dest.Wasser gewaschen. Das getrocknete Rohprodukt wird zur Reinigung aus Chloroform/Petroläther umkristallisiert. Die Verbindungen können durch längeres Trocknen im Hochvakuum bei 80-100° frei von Lösungsmittel erhalten werden. Zur Aufnahme von IR-Spektren in Lösung eignet sich besonders Chloroform wegen seiner guten Durchlässigkeit in den Bereichen $\nu_{\text{as}} \text{CNO}$ (2400-2100 cm^{-1}), $\nu_{\text{sym}} \text{CNO}$ (1200-1100 cm^{-1}) und δCNO (500-400 cm^{-1}).

2. Reaktionen mit Derivaten des Nitromethans

2.1 Reaktion von $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ mit Nitroessigsäure:

Carbonato-bis(triphenylphosphin)-platin(II)

0,6 (0,5 mMol) $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ werden in 20ml trockenem Benzol gelöst. Unter N_2 werden 100mg (2 mMol) Nitroessigsäure, gelöst in 5ml frisch destilliertem Äther zugegeben. Die Lösung wird unter Lichtausschluß 5 Stdn. gerührt und anschließend die ausgefallenen farblosen Kristalle abgesaugt. Waschen mit Äther und Petroläther.



Fp. 205°Zers. IR : $\nu_{\text{C=O}}$ $1685\text{cm}^{-1}(\text{vs})$; $\nu_{\text{as C-O}}$ $1187\text{cm}^{-1}(\text{s})$;
 $\nu_{\text{s C-O}}$ 980cm^{-1}

2.2 Umsetzung von $\text{M}(\text{PPh}_3)_4$ mit Methylnitrolsäure

(M = Pt, Pd)

a) Umsetzung von $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ mit Methylnitrolsäure

1,3g (1 mMol) $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ werden bei -50°C in 60ml Äther suspendiert. In der Kälte werden unter N_2 -Atmosphäre 90mg (1 mMol) Methylnitrolsäure, gelöst in 40ml Äther, langsam unter kräftigem Rühren zugetropft, wobei die gelbe Farbe langsam verblaßt. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum verbleibt ein schwach cyclamrotes Öl, das in etwa 40ml Chloroform gelöst wird. Die Lösung wird bis zur leichten Trübung mit Äther versetzt und in der Tiefkühltruhe aufbewahrt. Innerhalb von zwei Tagen bildet sich ein leicht rosafarbener Niederschlag; Umkristallisieren aus Chloroform/Äther ergibt fast farblose Kristalle. Nach dem IR-Spektrum handelt es sich um ein Gemisch aus überwiegend $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_2$ und $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{NO}_2)(\text{NCO})$ bzw. $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{NCO})_2$. Im Rohprodukt findet man zusätzlich eine ν_{CN} -Bande bei 2132cm^{-1} .

$(\text{Ph}_3)_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_2$ (811,7) Ber.: C 53,27 H 3,73 N 3,45
 Gef.: C 52,95 H 3,86 N 2,46

Tab.IX : Analysenwerte einiger Fulminatokomplexe
dargestellt durch Metathesis-Reaktionen
mit $[\text{AsPh}_4]\text{CNO}$

	C ber/gef	H	N	Mol.-Gew.
$(\text{n-BuPh}_2\text{P})_2\text{Pt}(\text{CNO})_2$	53,47 52,30	5,02 4,97	3,67 3,81	763
$(\text{n-Bu}_2\text{PhP})_2\text{Pt}(\text{CNO})_2$	49,79 49,71	6,41 6,37	3,87 3,98	723,7
$(\text{n-Bu}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CNO})_2$	45,67 45,33	7,96 7,92	4,10 4,96	683,8
$(\text{Ph}_3\text{Sb})_2\text{Pt}(\text{CNO})_2$	46,33 46,16	3,04 3,20	2,84 2,88	985,3
$(\text{Ph}_3\text{As})_2\text{Pd}(\text{CNO})_2$	56,93 56,61	3,77 3,95	3,50 3,53	801,7
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{CNO}$	65,43 64,82	4,34 4,16	2,01 1,99	697,5

b) Umsetzung von $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ mit Methylnitrolsäure

0,5g (5,5 mMol) Methylnitrolsäure werden in feuchtem Äther (50ml) gelöst und die Lösung durch Eintauchen des Schlenkrohres in flüssigen Stickstoff bis nahe an den Gefrierpunkt des Äthers abgekühlt. Unter N_2 -Schutzgas werden 2g (2mMol) pulverisiertes $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ zugegeben. Die Suspension wird unter kräftigem Rühren langsam auf Raumtemperatur erwärmt, wobei die Farbe von grünlich-gelb nach gelb umschlägt. Nach zweitägigem Rühren bei Raumtemperatur wird das gelbe Kristallpulver abgesaugt und mit Äther gewaschen. Beim Auswaschen mit viel warmem Chloroform gehen die Isocyanatokomplexe $(\text{PPh}_3)_2\text{Pd}(\text{NO}_2)(\text{NCO})$ und $(\text{PPh}_3)_2\text{Pd}(\text{NCO})_2$ in Lösung. Der fast unlösliche Rückstand besteht aus $(\text{PPh}_3)_2\text{Pd}(\text{NO}_2)_2$. Durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Chloroform kann eine teilweise Auftrennung der beiden Isocyanatokomplexe erreicht werden.

$(\text{PPh}_3)_2\text{Pd}(\text{NO}_2)_2$ Ber.: C 59,81 H 4,15 N 3,87
 Gef.: C 61,05 H 4,25 N 3,78

2.3 Reaktion von $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ mit Formaldoxim-Hydrochlorid: trans-Cyano-chloro-bis(triphenylphosphin)-platin(II)

Eine Lösung von 622mg (0,5 mMol) $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ in 15ml absolutem Benzol wird in einem Bombenrohr unter N_2 -Atmosphäre unter den Erstarrungspunkt des Benzols gekühlt und mit 40mg (0,25 mMol) Formaldoximhydrochlorid versetzt. Die wieder auf Zimmertemperatur angewärmte, zugeschmolzene Bombe wird mit einem Stahlmantel gesichert und 24 Stdn. auf der konstanten Temperatur von 120°C gehalten. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden die gebildeten Kristalle mit Äther gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. Farblose Kristalle:

$\text{trans}-(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}(\text{CN})$ (781) Ber.: C 56,89 H 3,87 N 1,79
 Gef.: C 55,42 H 4,07 N 2,13

IR : scharfe symmetrische Bande bei 2132cm^{-1}

(in CHCl_3)

Die Umsetzung von $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ mit $[\text{H}_2\text{C} = \text{NOH}]_3 \cdot \text{HCl}$ nach obigem Verfahren ist nicht möglich, da sich der $\text{Pd}(\text{O})$ -Komplex bereits bei 80°C unter Abscheidung eines Pd -Spiegels zersetzt.

3.1 Reaktion von Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0) mit Nitromethan:Diisocyanato-bis(triphenylphosphin)-palladium(II)

1g (~1 mMol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ wird unter Stickstoff in 60ml eines Gemisches aus Wasser, Äthanol, Benzol, Nitromethan (1:1:1:3) 10 Stdn. unter Rückfluß auf 80°C erhitzt. Die dunkle Suspension wird langsam auf Raumtemperatur abgekühlt und die Hauptmenge der Mutterlauge vorsichtig abdekantiert. Der verbleibende Kristallbrei ist noch mit schwarzbraunen Zersetzungsprodukten behaftet. Die Reinigung erfolgt durch Umfällen aus CHCl_3 mit Petroläther.



Identifizierung: IR-spektroskopisch durch Vergleich mit unabhängig synthetisierter Probe.

3.2 Reaktion von Chloro-tris(triphenylphosphin)-rhodium(I) mit Nitromethan:

Chloro-carbonyl-bis(triphenylphosphin)rhodium(I)

700mg (1 mMol) $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$ werden in 50ml eines Gemisches aus Wasser und Nitromethan (1:10) zwei Tage in Stickstoffatmosphäre unter Rückfluß gekocht (das Lösungsmittelgemisch ist auch in der Hitze zweiphasig, der Komplex löst sich nicht vollständig in der organischen Phase). Nach dem Abkühlen wird der hell ockerfarbene Niederschlag abfiltriert. Mehrmaliges Umfällen aus CHCl_3 /Petroläther liefert $\text{trans}-(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}$

Identifizierung: IR-spektroskopisch durch Vergleich mit einer unabhängig synthetisierten Probe.

3.3 Reaktion von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}$ mit Nitromethan: trans-

Isocyanatocarbonyl-bis(triphenylphosphin)-rhodium(I)

a) 0,7g (1 mmol) $(\text{PPh}_3)_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}$ werden in einem Gemisch aus je 10ml Wasser, Äthanol, Benzol und 30ml Nitromethan in Stickstoffatmosphäre und unter Lichtausschluß fünf Tage am Rückflußkühler gekocht. Die Lösungsmittel werden anschließend am Rotationsverdampfer im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mit Methanol und Äther gewaschen, keine Umsetzung; das Produkt besteht nahezu vollständig aus der eingesetzten Rhodium-Vaska-Verbindung ($\nu_{\text{CO}}=1986\text{cm}^{-1}$). Eine sehr schwache Bande bei 2237cm^{-1} weist auf Spuren des Isocyanato-Komplexes $(\text{PPh}_3)_2\text{Rh}(\text{CO})(\text{NCO})$ hin.

b) 0,5g (0,7 mmol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}$ werden in einem einphasigen Lösungsmittelgemisch aus 12,5ml H_2O , 12,5ml Dimethylformamid und 25ml Nitromethan 7 Tage lang unter Stickstoffatmosphäre (Hg-Überdruckventil) und Lichtausschluß bei 80°C Ölbadtemperatur gerührt. Die gelbe Suspension wurde am Rotationsverdampfer bis fast zur Trockene eingengt und anschließend mit 30ml Methanol versetzt. Der kristalline, gelblich fluoreszierende Rückstand wird mit Methanol und (peroxidfreiem) Äther gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. Das Produkt enthält größtenteils Ausgangsverbindung neben wenig $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})(\text{NCO})$ ($<10\%$)
IR: $\nu_{\text{CO}}=1986\text{cm}^{-1}$ $\nu_{\text{as NCO}}=2237\text{cm}^{-1}$ (in CHCl_3)

c) Zur vollständigen Lösung von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}$ ist eine größere Menge des Lösungsmittelgemisches nötig. Bei der Wiederholung des Versuchs wurde das Verhältnis Wasser, Dimethylformamid, Nitromethan (1:1:2) beibehalten; in 80ml des Gemisches lösen sich 0,5g $\text{P}_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}$ in der Wärme fast quantitativ. Die Lösung wird 2 Tage unter Rückfluß gekocht; die Aufarbeitung erfolgt wie unter b). Die erhaltene Substanz enthält einen größeren Anteil an $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})(\text{NCO})$.

d) Die Reaktion wurde unter den Versuchsbedingungen von c) wiederholt.

Reaktionsdauer: 4 Tage unter Rückfluß (100°C). Die Lösung nimmt wegen teilweiser Zersetzung eine leicht bräunlichgelbe Farbe an. Aus dem erhaltenen Rohprodukt wird chromatographisch (stationäre Phase: Kieselgel; Laufmittel Essigsäureäthylester) der Isocyanatokomplex abgetrennt; die nicht umgesetzte Ausgangssubstanz läuft unter diesen Bedingungen nicht. Der Umsatz beträgt etwa 25%. Umkristallisieren aus PPh_3 -haltigem THF/Methanol: Gelbe Kristalle.

e) Weitere Verlängerung der Reaktionszeit führt lediglich zu vermehrter Zersetzung von Produkt und Ausgangssubstanz. Bei der Wiederholung des Versuches mit 0,5g $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}$ in 140ml Lösungsmittel wird nach 10 Tagen ein hellbraunes Pulver isoliert, das im IR-Spektrum $\nu_{\text{as}}\text{NCO}$ aber keine νCO -Schwingung aufweist.

3.4 Umsetzung von trans-Chloro-carbonyl-bis(triphenylphosphin)-iridium mit Nitromethan

500mg (0,6 mmol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$ werden analog zur Reaktion mit $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}$ (siehe oben) mit 150ml Nitromethan, DMF, Wasser (2:1:1) 7 bzw. 14 Tage unter Rückfluß gekocht (N_2 -Atmosphäre, Lichtausschluß). Bereits nach einigen Tagen fallen gelbe, seidig glänzende Nadeln aus. Das schwerlösliche Produkt wird unter N_2 abgesaugt, mit Methanol gewaschen und am Hochvakuum getrocknet.

$\text{C}_{37}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{OPIr}$ (773.8)

Ber.: C 57.43 H 4.03 N 3.62 O 2.07 P 8.01 Ir 24.83

Gef.: C 53.60 H 3.66 N 3.51 O 2.29 P 7.67 Ir 25.06

IR: $\nu=2162; 2155; 2126\text{cm}^{-1}$; $\nu_{\text{CO}}=1972\text{cm}^{-1}$ $\delta_{\text{H}}=845,820\text{cm}^{-1}$
(in KBr)

$\nu=2168; 2153; 2121$; $\nu_{\text{CO}}=1975\text{cm}^{-1}$ (in CHCl_3)

4. Katalytische Dimerisierung von Malodinitril

4.1 Dimerisierung von Malodinitril mit $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ und $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ zu 1.1.3-Tricyano-2-Amino-1-propen

Malodinitril (2g:30 mMol) wird in 70ml absol. Benzol in der Wärme gelöst und unter Stickstoffatmosphäre mit 50mg Tetrakis(triphenylphosphin)platin(0) bzw. Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (0.04 mMol) versetzt. Die klare gelbe Lösung wird am Rückflußkühler mit aufgesetztem Quecksilberventil unter Rühren auf 50° erwärmt. Nach 48 Stdn. werden die ausgefallenen, gut ausgebildeten Kristalle des dimeren Malodinitrils abfiltriert und mehrmals mit warmem Benzol gewaschen. Die Verbindung ist noch durch geringe Spuren des Katalysators gelb gefärbt, beim Umkristallisieren aus heißem Wasser erhält man feine, hell beigefarbene Nadeln von

$$(\text{NC})_2\text{C} = \text{C}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{CN} \quad (132,1)$$

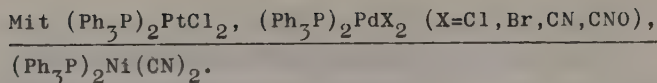
Ber.: C 54,54 H 3,05 N 42,40

Gef.: C 54,58 H 3,28 N 42,62 Mol.Gew. 140 (in CHCl_3)

4.2 Dimerisierung von Malodinitril in Gegenwart von d^8 -Komplexen

Mit $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{NCO})_2$

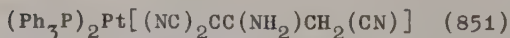
Malodinitril (2g:30 mMol) und 70mg $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{NCO})_2$ werden in 80ml Chloroform gelöst und 48 Stdn. unter Rückfluß auf 60° erwärmt. Anschließend wird die Lösung im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mehrmals mit warmem Benzol und dann mit wenig Chloroform gewaschen. Man erhält 0.8g (40%) beigefarbenes Pulver. (Gef.: C 54.10; H 4.24; N 42,52%). Aus dem Waschbenzol können 0,7g nicht umgesetztes Malodinitril zurückgewonnen werden.



Malodinitril dimerisiert in Gegenwart katalytischer Mengen der oben angeführten Verbindungen in CHCl_3 weder bei Raumtemperatur und langen Reaktionszeiten (bis zu 60 Tagen) noch bei 60° (Reaktionsdauer bis zu 100 Stdn.). In allen Fällen wurden nur Milligrammmengen des Di-bzw. Trimeren isoliert.

4.3 Umsetzung von Äthylenbis(triphenylphosphin)platin(0) mit 1,1,3-Tricyano-2-amino-1-propen

Äthylenbis(triphenylphosphin)platin(0) 320mg (0.43 mMol) werden in 30ml Benzol gelöst. Unter Stickstoffatmosphäre werden 70mg (0.53 mMol) dimeres Malodinitril zugegeben. Der Suspension wird tropfenweise soviel absolutes Athanol zugesetzt, bis sich das dimere Malodenitril fast ganz gelöst hat (3ml). Nach 3 Stdn. an der Schüttelmaschine entsteht eine klare hellgelbe Lösung. Sie wird im Wasserstrahlvakuum auf etwa 5ml eingeeengt. Dabei fallen farblose Kristalle aus, die noch mit braunen öligen Verunreinigungen behaftet sind. Waschen mit wenig kaltem Benzol liefert fast farblose Kristalle; sie werden im Hochvakuum getrocknet und sind in Stickstoffatmosphäre und unter Ausschluß von Licht einige Wochen unzersetzt haltbar.



Ber.: C 59.22 H 4.02 N 6.58

Gef.: C 60.53 H 4.18 N 7.84

5 Darstellung von $d^8\text{-C(CN)}_3$ -Edelmetallkomplexen

5.1 Reaktion von Dicyan-ketenimin mit Tetrakis(tri-phenylphosphin)platin(0):

10g (0.8 mMol) $\text{Pt(PPh}_3)_4$ wird in 30ml Benzol gelöst und langsam mit einer Lösung von 80mg (0.9 mMol) Tricyanketenimin in 3.5ml Äther versetzt (N_2 -Atmosphäre). Die anfangs goldgelbe Lösung entfärbt sich rasch und nach 15 Std. im Kühlschrank fallen klare blaßgelbe Kristalle aus. Umfällen aus Chloroform/Petroläther ergibt ein farbloses Kristallpulver. Ausbeute: 650mg (80% d.Th.)
Analysenwerte siehe Tab.X

5.2 Darstellung von cis-Chloro-tricyanomethanide-bis(triphenylphosphin)platin(II)

Eine Lösung von 1g (2,5 mMol) Kaliumtetrachloroplatinat und 2,5g (20 mMol) Kaliumtricyanomethanid in 20ml Wasser wird langsam und unter Rühren zu einer Lösung von 1.5g (6 mMol) Triphenylphosphin in 40ml Äthanol getropft. Das anfangs rosafarbene Gemisch wird innerhalb von einigen Stunden farblos. Nach dreitägigem Rühren bei Raumtemperatur werden die farblosen Kristalle abgesaugt und aus Chloroform/Petroläther umgefällt.

$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}[\text{C(CN)}_3]$ Ausbeute: 90% d.Th.

5.3 Darstellung von cis-Bromo-tricyanomethanide-bis(triphenylphosphin)platin(II)

Eine Lösung von 2g (5 mMol) Kaliumtetrachloroplatinat in 50ml Wasser wird mit 3g Kaliumbromid versetzt und zu 100ml einer äthanolischen Lösung von 2,6g (10 mMol) Triphenylphosphin getropft. Beim Rühren über Nacht wird eine gelbe Suspension erhalten. Die Fällung wird

durch Zugabe von Wasser vervollständigt und der Feststoff abgesaugt. Nach Waschen mit Wasser und Äther gelbe Mikrokristalle von $\text{cis}-(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtBr}_2$. 1g (1.1 mMol) des Di-bromo-Komplexes wird mit einem großen Überschuß festem 2.5g Kaliumtricyanomethanid in 50ml Chloroform drei Tage lang geschüttelt. Nach Abfiltrieren der unlöslichen Kaliumsalze wird die Lösung im Vakuum eingeeengt und durch langsames Zutropfen von Äther/Petroläther (1:1) gefällt. Blaßgelbe Kristalle von $\text{cis}-(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtBr}[\text{C}(\text{CN})_3]$.

5.4 Darstellung von cis-Halogeno-tricyanomethanidobis(triorganylphosphin)platin(II)komplexen aus cis-Dihalogeno-bis(triorganylphosphin)platin(II) durch Metathesis mit Kaliumtricyanomethanid

Halogen=Cl, Br

$\text{R}_3\text{P}=\text{Ph}_3\text{P}$; $\text{n-BuPh}_2\text{P}$; $(\text{n-Bu})_2\text{PhP}$; $(\text{n-Bu})_3\text{P}$

1 mMol $\text{cis}-(\text{R}_3\text{P})_2\text{PtX}_2$ wird in etwa 50ml Chloroform gelöst und mit einem großen Überschuß an festem $\text{K}[\text{C}(\text{CN})_3]$ 5 Tage unter Lichtausschluß (zur Vermeidung einer photochemisch induzierten cis-trans-Isomerisierung) geschüttelt. Die Kaliumsalze werden anschließend abfiltriert und die Lösung bei Raumtemperatur im Wasserstrahlvakuum eingeeengt. Die konzentrierte Chloroformlösung wird unter Rühren tropfenweise mit einem Gemisch aus Äther/Petroläther (1:1) versetzt. Falls der Niederschlag ölig anfällt, wird vorsichtig soviel Chloroform zugegeben, bis wieder eine klare Lösung entsteht und erneut gefällt. Mehrstündiges Stehen im Eisschrank erhöht die Ausbeute. Umfällen aus Chloroform/Petroläther liefert kristalline, analysenreine Verbindungen.

Ausbeute: 80-90% d.Th.

Längere Reaktionszeiten (bis zu 14 Tagen) führen nicht zur Zweitsubstitution: kein $(\text{R}_3\text{P})_2\text{Pt}[\text{C}(\text{CN})_3]_2$. Die

analoge Reaktion mit $(\text{Ph}_3\text{As})_2\text{PtCl}_2$ führt jedoch nach drei Tagen unter Substitution beider Chloro-Liganden zu $(\text{Ph}_3\text{As})_2\text{Pt}[\text{C}(\text{CN})_3]_2$. Die analogen Dijodo-Komplexe reagieren nach dieser Methode nicht: $\text{cis}-(\text{R}_3\text{P})_2\text{PtJ}_2 \nrightarrow \text{cis}-(\text{R}_3\text{P})_2\text{PtJ}[\text{C}(\text{CN})_3]$

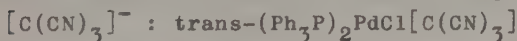
5.5 Darstellung von Tricyanomethanid-bis(triphenylphosphin)rhodium(I)

1g $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$ in 50ml Chloroform wird mit 2g $\text{K}[\text{C}(\text{CN})_3]$ einen Tag unter Luftausschluß gerührt. Die filtrierte orange Lösung wird eingeeengt und mit Triphenylphosphin gesättigtem Petroläther überschichtet. Nach einer Woche Stehen im Dunkeln werden gut ausgebildete orange Kristallnadeln isoliert.

Ausbeute: 500mg (50% d.Th.)

5.6 Darstellung von trans-Chloro-tricyanomethanid-bis(triphenylphosphin)palladium(II) und Bis(tricyanomethanid)-bis(triphenylphosphin)palladium(II)

Jeweils ein mmol $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ bzw. $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ werden, wie für Platinkomplexe beschrieben, mit $\text{K}[\text{C}(\text{CN})_3]$ umgesetzt. Umfällen aus Ph_3P -haltigem Chloroform/Petroläther. Substitution eines Chloro-Liganden durch



Substitution beider Nitrato-Liganden durch $[\text{C}(\text{CN})_3]^- :$
 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}[\text{C}(\text{CN})_3]_2$

Gelbe Kristalle; Ausbeute 80-90% d.Th.

5.7 Darstellung von trans-Dicyanketeniminato-carbonyl-bis(triphenylphosphin)rhodium

0.8g (1 mmol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}$ in 30ml Chloroform werden unter N_2 mit 2g $\text{K}[\text{C}(\text{CN})_3]$ 2 Tage gerührt. Die filtrierte Lösung wird eingeeengt und mit Äther/Petroläther gefällt. Nach Umfällen aus Benzol unter Zusatz von Triphenylphosphin erhält man hellgelbe Kristalle.

Ausbeute: 600mg (75% d.Th.)

Tab.X: Analysenwerte der dargestellten Tricyanomethanid-Komplexe

	C _{ber/gef}	H	N
trans(Ph ₃ P) ₂ Pt(H)(T)	59.26 60.08	3.85 4.16	5.18 4.85
cis(Ph ₃ P) ₂ PtCl(T)	56.86 56.65	3.57 3.64	4.97 4.57
cis(Ph ₃ P) ₂ PtBr(T)	53.40 53.49	3.40 3.42	4.72 4.46
cis(BuPh ₂) ₂ PtCl(T)	53.70 53.32	4.76 4.66	5.22 5.10
cis(BuPh ₂ P) ₂ PtBr(T)	50.89 50.10	4.51 4.58	4.95 4.90
cis(Bu ₂ PhP) ₂ PtCl(T)	50.23 50.54	6.06 6.03	5.59 5.61
cis(Bu ₂ PhP) ₂ PtBr(T)	47.47 47.01	5.70 5.62	5.19 5.30
cis(Bu ₃ P) ₂ PtCl(T)	46.37 46.11	7.51 7.56	5.79 5.66
cis(Bu ₃ P) ₂ PtBr(T)	43.58 43.20	7.31 7.01	5.44 5.44
(Ph ₃ P) ₂ Pd(T) ₂	65.16 65.19	3.73 3.90	10.36 10.08
trans(Ph ₃ P) ₂ PdCl(T)	63.50 63.30	3.00 4.18	5.55 5.86
(Ph ₃ P) ₃ Rh(T)	71.10 70.93	4.63 4.80	4.29 4.10
trans(Ph ₃ P) ₂ Rh(CO)(T)	66.05 64.21	4.06 4.35	5.64 5.50
(Ph ₃ As) ₂ Pt(T) ₂	53.51 52.16	3.06 3.33	8.50 7.77

Dipolmomente in Benzol

(Ph ₃ P) ₂ PdCl(T)	: 7.97 D
cis(Bu ₃ P) ₂ PtCl(T)	: 13.96 D
cis(Bu ₂ PhP) ₂ PtCl(T)	: 16.20 D

II. Oxidative Additionen von Cyanverbindungen XCN an
Pt(PPh₃)₄ und Reaktionen an trans-(Ph₃P)₂Pt(X)CN-
Komplexen

1. Reaktion von Pt(PPh₃)₄ mit Chlorcyan:

trans-Cyano-chloro-bis(triphenylphosphin)platin(II)

1,3g (1 mMol) Pt(PPh₃)₄ werden in einem 200ml fassenden Schlenkrohr mit aufgesetzter Gaszuführung und Gasableitung in 100ml N₂-gesättigtem, trockenem Benzol gelöst. Die folgende Operation wird wegen der Giftigkeit des Chlorcyans in einem gut ziehenden Abzug ausgeführt: Ein kräftiger, trockener Stickstoffstrom wird in einer auf -30°C gekühlten (Aceton/Trockeneis)-Falle mit reinstem (absolut Cl₂-freien) Chlorcyan in sehr großer Verdünnung beladen. Durch Heben und Senken der Falle im Kühlbad wird die Konzentration des ClCN so eingestellt, daß nach etwa 5 Minuten Einleiten des Gasstroms in die benzolische Pt(PPh₃)₄-Lösung die anfangs tiefgelbe Farbe nahezu verblaßt. Bereits während der Reaktion fallen farblose Kristalle aus; nach beendeter Gaseinleitung wird die Kristallisation durch zweistündiges Stehen der Lösung bei Raumtemperatur vervollständigt. Der Niederschlag wird abgesaugt (Mutterlauge farblos) mit Benzol gewaschen und bei 20°C am Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: fast quantitativ (700mg)

(Ph₃P)₂Pt(Cl)CN (781)

Ber.: C 56,89 H 3,87 N 1,79

Gef.: C 56,98 H 4,20 N 1,54

IR: $\nu_{\text{CN}} 2132\text{cm}^{-1} \pm 1\text{cm}^{-1}$ (in CHCl₃)

2. Reaktion von $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ mit Bromcyan:

trans-Cyano-bromo-bis(triphenylphosphin)platin(II)

1,7g (1,3 mmol) $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ werden in 100ml trockenem Benzol gelöst. In die Lösung wird (analog zur Reaktion mit ClCN) ein mit BrCN beladener trockener Stickstoffstrom eingeleitet. Die Falle wird mit Eiswasser gekühlt. Die tiefgelbe Lösung wird innerhalb einer Minute entfärbt. Nach 1 Std. Stehen bei Raumtemperatur werden die blaßgelben Kristalle abgesaugt und mit Benzol und wenig Äther gewaschen. Trocknen am Hochvakuum.

Ausbeute: 80-90% d.Th.

$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtBr}(\text{CN})$ (825,6)

Ber.: C 53,83 H 3,66 N 1,69

Gef.: C 53,68 H 3,86 N 1,46 Mol.Gew. 808 (in CHCl_3)

IR: $\nu_{\text{CN}} 2132\text{cm}^{-1}$ (in CHCl_3)

3. Reaktion von $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ mit Jodcyan:

trans-Cyano-jodo-bis(triphenylphosphin)platin(II)

1,3g (1 mmol) $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ werden in 50ml Benzol unter N_2 -Atmosphäre gelöst und unter kräftigem Rühren mit 0,17g frisch bereitetem farblosen Jodcyan in kleinen Anteilen versetzt. Unter Lichtausschluß wird die Lösung im verschlossenen Schlenkrohr 30 Min. stehen gelassen, wobei sich die Substanz teilweise in kleinen durchsichtig gelborangen Kristallen abscheidet. Die Lösung wird anschließend im Wasserstrahlvakuum auf das halbe Volumen eingengt und mit 20ml Äther/Petroläther (1:1) versetzt. Der Niederschlag wird abgesaugt und am Hochvakuum getrocknet. Ausbeute 90% d.Th.

$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{J})\text{CN}$ (872,6)

Ber.: C 50,93 H 3,47 N 1,60

Gef.: C 50,95 H 3,79 N 1,22 Mol.Gew. 895 (in CHCl_3)

IR: $\nu_{\text{CN}} 2132\text{cm}^{-1}$ (in CHCl_3)

4. Reaktion von $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ mit Tetracyanmethan:

trans-Cyano-tricyanomethanido-bis(triphenylphosphin)-
platin(II)

25mg (0,2 mMol) Tetracyanomethan (frisch sublimiert), gelöst in 25ml absolutem, N_2 -gesättigten Äther, werden langsam in Stickstoffatmosphäre zu einer Lösung von 250mg (0,2 mMol) $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ in 10ml absolutem Toluol zugetropft. Das Gemisch wird noch 2 1/2 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird bis auf etwa 2ml eingeeengt u. mit 20ml PPh_3 -haltigem Petroläther versetzt. Der farblose kristalline Niederschlag wird filtriert und am Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 120mg (75% d.Th.)

$\text{trans}-(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CN})[\text{C}(\text{CN})_3]$ (835,8)

Ber.: C 58,92 H 3,62 N 6,70

Gef.: C 58,21 H 3,69 N 6,07

IR: $\nu_{\text{CN}} 2146\text{cm}^{-1}$; $\nu_{\text{C}(\text{CN})_3} 2240\text{cm}^{-1}(\text{m})$ $2182\text{cm}^{-1}(\text{s})$ (in CHCl_3)

5. Reaktion von $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ mit Cyanameisensäureester:

trans-Dicyano-bis(triphenylphosphin)platin(II)

a) 0,6g (0,5 mMol) $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ werden in 15ml Benzol gelöst und mit 100mg (1 mMol Cyanameisensäureester versetzt. Unter N_2 mit aufgesetztem Hg-Überdruckventil wird die Lösung am Rückflußkühler gekocht. Nach etwa 30.Min. wird die Lösung farblos. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand aus CHCl_3 /Petroläther umkristallisiert. Farblose Kristalle, die zur Entfernung von eingeschlossenem Chloroform 2 Tage bei 100°C am Hochvakuum getrocknet werden.

$\text{trans}-(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CN})_2$ (771,7)

Ber.: C 59,14 H 3,92 N 3,63

Gef.: C 59,99 H 3,93 N 3,34

IR: $\nu_{\text{CN}} 2132\text{cm}^{-1}$ (in CHCl_3)

b) 1,2g (1 mMol) $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ werden in 50ml absolutem Benzol gelöst und mit 100mg (1 mMol) Cyanameisensäure-äthylester versetzt. Die Lösung wird 2 Monate bei Raumtemperatur unter Ausschluß von Licht aufbewahrt. Die gut ausgebildeten durchsichtigen Kristalle werden abgesaugt (Mutterlauge hellgelb) und am Hochvakuum getrocknet, wo sie unter Verlust von Benzol zu einem farblosen Pulver zerfallen.

$\text{trans}-(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CN})_2$ IR: $\nu_{\text{CN}} 2132\text{cm}^{-1}$ (in CHCl_3)
keine Bande im Bereich von COOEt

6. Darstellung von trans-Cyano-azido-bis(triphenylphosphin)platin(II)

800mg (1 mMol) $\text{trans}-(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CN})\text{Cl}$ werden in 170ml p.a. Chloroform suspendiert (der Cyano-chloro-Komplex ist sehr schwer löslich) und mit 7g fein pulverisiertem Natriumazid versetzt. Unter strengem Lichtausschluß wird das Gemisch 5 Tage auf der Maschine geschüttelt. Der gemischte Chlorokomplex geht dabei langsam in Lösung (Austausch von Cl gegen N_3) unter Bildung des leicht löslichen Cyano-azido-Komplexes. Die Lösung wird unter sorgfältigem Lichtausschluß vom festen NaN_3 abfiltriert und bei Raumtemperatur im Vakuum auf 10ml eingeengt. Fällern mit Petroläther ergibt farblose Kristalle, die sich bereits im diffusen Tageslicht innerhalb weniger Minuten gelb verfärben. Die Verbindung ist nicht schlagempfindlich und verbrennt rasch mit gelber Flamme. Ausbeute: 90% d.Th.

$\text{trans}-(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CN})\text{N}_3$ (787,7)

Ber.: C 56,42 H 3,84 N 7,11

Gef.: C 55,80 H 4,06 N 6,97

IR: $\nu_{\text{CN}} 2134\text{cm}^{-1}$; $\nu_{\text{asN}_3} 2064\text{cm}^{-1}$ (in CHCl_3)

7. Darstellung von trans-Cyano-isocyanato-bis-(triphenylphosphin)platin(II)

a) 800mg (1 mMol) $\text{trans}-(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CN})\text{Cl}$ werden in 150ml Chloroform mit 5g fein pulverisiertem KOCN 5 Tage geschüttelt. Die filtrierte Lösung wird bei Raumtemperatur bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt (etwa auf 5ml) und die Fällung durch Zutropfen von Petroläther/Äther (1;1) vervollständigt. Farblose, nicht lichtempfindliche Kristalle.

$\text{trans}-(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CN})\text{NCO}$ (787,7)

Ber.: C 57,94 H 3,84 N 3,56

Gef.: C 57,98 H 3,92 N 3,52

IR: $\nu_{\text{CN}} 2137\text{cm}^{-1}$ $\nu_{\text{as NCO}} 2253\text{cm}^{-1}$ (in CHCl_3)

b) 100mg (0,12 mMol) trans -Cyano-azido-bis(triphenylphosphin)platin(II) werden in 10ml Chloroform gelöst. Bei Raumtemperatur wird in einem gut ziehenden Abzug CO-Gas eingeleitet (1 atm.) Nach 13 Stdn. wird zur Trockene eingedampft. Farblose Kristalle nach Umkristallisieren aus CHCl_3 /Äther unter Zusatz von etwas Triphenylphosphin.

$\text{trans}-(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CN})\text{NCO}$

IR: $\nu_{\text{CN}} 2137\text{cm}^{-1}$ $\nu_{\text{as NCO}} 2254\text{cm}^{-1}$ (in CHCl_3)

8. Darstellung von trans-Cyano-isothiocyanato-bis-(triphenylphosphin)platin(II)

a) 300mg (0,4 mMol) $\text{trans}-(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CN})\text{Cl}$ werden mit 3,5g frisch umkristallisiertem Kaliumthiocyanat in 70ml absolutem Methylenchlorid 5 Tage lang geschüttelt (Lichtausschluß!) Die Aufarbeitung erfolgt wie beim Isocyanatokomplex. Leicht gelbliche Kristalle, etwas lichtempfindlich.

$\text{trans}-(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CN})\text{NCS}$ (803,8)

Ber.: C 56,78 H 3,76 N 3,48

Gef.: C 54,33 H 4,24 N 3,23

IR: $\nu_{\text{CN}} 2141\text{cm}^{-1}$ $\nu_{\text{as NCS}} 2111\text{cm}^{-1}$ (in CHCl_3)

b) 100mg (0,12 mMol) $\text{trans}-(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CN})\text{N}_3$ werden in 5ml absolutem Methylenchlorid und 1ml frisch destilliertem CS_2 10 Stdn. unter Lichtausschluß auf $30-35^\circ\text{C}$ erwärmt. Das Lösungsmittel wird anschließend abdestilliert und der schwach gelbliche Rückstand aus CH_2Cl_2 /Petroläther umgefällt.

$\text{trans}-(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CN})\text{NCS}$ (803,8)

IR: $\nu_{\text{CN}} 2141\text{cm}^{-1}$ $\nu_{\text{NCS}} 2113\text{cm}^{-1}$ (in CHCl_3)

9. Darstellung von trans-Cyano-fulminato-bis(triphenylphosphin)platin(II)

Eine gesättigte Lösung von 81mg (0,1 mMol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CN})\text{Cl}$ wird in Chloroform mit 45mg (0,11 mMol) $[\text{AsPh}_4]\text{CNO}$ versetzt. Nach 2 Minuten wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand zur Entfernung des gebildeten $[\text{AsPh}_4]\text{Cl}$ mit destilliertem Wasser und Äthanol gewaschen.

$\text{trans}-(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CN})\text{CNO}$

IR: $\nu_{\text{CN}} 2140\text{cm}^{-1}$; $\nu_{\text{asCNO}} 2189\text{cm}^{-1}$ $\nu_{\text{sCNO}} 1153\text{cm}^{-1}$ (in CHCl_3)

Der Cyano-fulminato-Komplex kann durch mehrstündiges Erwärmen mit PPh_3 in CHCl_3 auf 60°C zum Dicyanokomplex $\text{trans}-(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CN})_2$ reduziert werden.

10. Darstellung von trans-Cyano-phthalimido-bis(triphenylphosphin)platin(II)

400mg (0,5 mMol) $\text{trans}-(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CN})\text{Cl}$ werden zusammen mit 4g trockenem Phthalimid-Kalium in 80ml absolutem Methylenchlorid suspendiert. Nach 5 Tagen an der Schüttelmaschine wird die Lösung langsam durch eine G4-Fritte filtriert. Das klare Filtrat wird im Vakuum bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt und dann mit PPh_3 -gesättigtem Äther/Petroläther (1:1) gefällt. Trocknen am Hochvakuum ergibt: Gef.: C 59,66 H 3,84 N 4,15

Das IR-Spektrum zeigt freies Phthalimid durch starke ν_{NH} -Schwingung bei 3200cm^{-1} an.

Die Substanz wird zur Entfernung des Phthalimids gründlich mit 2n Natronlauge und mit Wasser gewaschen und getrocknet. Farblose Kristalle:

trans-(Ph₃P)₂Pt(CN)(Phthalimid) (891,9)

Ber.: C 60,55 H 3,84 N 3,14

Gef.: C 58,65 H 3,77 N 2,94

IR: $\nu_{\text{CN}} 2138\text{cm}^{-1}$ (in CHCl₃); ν_{CO} (Phthalimid) 1660,1641cm⁻¹ (in KBr)

11. Umsetzung von trans-(Ph₃P)₂Pt(CN)Cl mit Pentafluorothiophenol:trans-Cyano-pentafluorthiophenolato-bis-(triphenolphosphin)platin(II)

250mg (0,35mMol) trans-(Ph₃P)₂Pt(CN)Cl werden in 10ml absolutem CH₂Cl₂ mit 65mg (0,35 mMol) Pentafluorothiophenol und 33mg (0,35 mMol) Triäthylamin mittels einer Mikroliter-spritze versetzt. Die Suspension wird gerührt, bis nach etwa 1 Std. eine klare gelbe Lösung entsteht. Triäthylammoniumchlorid wird durch Ausschütteln mit Wasser entfernt. Die organische Phase wird mit MgSO₄ getrocknet und eingengt. Beim Fällern mit Petroläther/Äther entsteht ein gelber, öligler Niederschlag, der auch nicht durch Umfällen zur Kristallisation zu bringen ist.

(Ph₃P)₂Pt(CN)(SC₆F₅)

12. 2+3=5 Cycloadditionen von Benzonitril-derivaten mit trans-Cyano-azido-bis(triphenylphosphin)platin(II)

a) Mit 4-Nitro-benzonitril: Cyano-2-(4'-nitrophenyl)tetrazolato-bis(triphenylphosphin)platin(II)

200mg (0,25 mMol) trans(Ph₃P)₂Pt(CN)N₃ werden in 5ml Chloroform mit 75mg (0,5 mMol) 4-Nitro-benzonitril 10 Stdn. bei 50° äußerer Badtemperatur umgesetzt. Die blaßgelbe Lösung wird eingengt und der Rückstand mit wenig Äther gewaschen. Blaßgelbe Kristalle:

(Ph₃P)₂Pt(CN)[C₇H₄N₅O₂] (935,8)

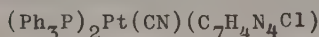
Ber.: C 56,47 H 3,66 N 8,98

Gef.: C 54,13 H 3,58 N 8,26; IR: $\nu_{\text{CN}} 2143\text{cm}^{-1}$ (in CHCl₃)

b) Mit 4-Chlorbenzonitril:

Cyano-2-(4'-chlorphenyl)tetrazolato-bis(triphenylphosphin)platin(II)

200mg (0,25 mMol) $\text{trans}-(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CN})\text{N}_3$ werden in 3ml CHCl_3 mit 70mg (0,5 mMol) 4-Chlorbenzonitril 10 Stdn. bei 50°C Badtemperatur gerührt. Die farblose Lösung wird zur Trockene eingeengt und der Rückstand mit Äther gewaschen. Farblose Kristalle:

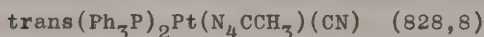


IR: $\nu_{\text{CN}} 2142\text{cm}^{-1}$ (in CHCl_3)

13. 2+3=5 Cycloaddition von Acetonitril mit

trans-Cyano-azido-bis(triphenylphosphin)platin(II)

200mg (0,25 mMol) $\text{trans}-(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CN})\text{N}_3$ werden in 3ml Chloroform mit 0,1ml (2,5 mMol) Acetonitril 15 Stdn. auf $40-50^\circ\text{C}$ erwärmt. Die Lösung wird im Vakuum bis zur Trockene eingeengt und aus CHCl_3 /Petroläther umkristallisiert. Farblose Kristalle:



Ber.: C 56,52 H 4,01 N 8,45

Gef.: C 56,18 H 4,34 N 8,09

IR: $\nu_{\text{CN}} 2143\text{cm}^{-1}$ (in CHCl_3)

$^1\text{H-NMR}$: in $\text{DCCl}_3\text{N}_4\text{CCH}_3$: N_1 - 1,54 ppm

: N_2 - 1,85 ppm

in $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2\text{N}_4\text{CCH}_3$: N_1 - 1,62 ppm

N_2 - 1,96 ppm

Hochtemperaturspektren: $\Delta = \delta_{\text{N}_2} - \delta_{\text{N}_1}$ (in $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$)

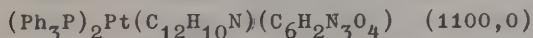
$T [^\circ\text{C}]$	40	70	115	131	148	170
$\Delta [\text{ppm}]$	0,34	0,282	0,252	0,237	0,217	0,185

III Reaktionen von $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ mit organischen Radikalen bzw. Radikalbildnern

1. Reaktion von $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ mit 1,1-Diphenyl-2-pikrylhydrazyl:

Diphenylamido-2-4-6-trinitrophenyl-bis(triphenylphosphin)-platin(II)

650mg (0,5 mMol) Tetrakis(triphenylphosphin)platin(0) werden in einem Schlenk-Rohr unter N_2 in 30ml N_2 -gesättigtem Benzol gelöst. 200mg (0,5 mMol) 1,1-Diphenyl-2-pikrylhydrazyl in 30ml Benzol werden unter Ausschluß von Luftsauerstoff langsam zur $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ -Lösung zugegeben. Das Reaktionsgemisch verfärbt sich von tiefviolett über grün nach dunkelbraun. Es scheidet sich ein öliges, schwarzer Niederschlag ab. Nach dreitägigem Stehen bei Raumtemperatur löst sich das Öl zum großen Teil wieder in der Benzolphase; die Farbe der Lösung ist jetzt tiefrot. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen. Aus dem tiefroten öligen Rückstand wird säulenchromatographisch (stationäre Phase: Aluminiumoxid; Laufmittel: Essigsäuremethylester) eine tiefrote Komponente als Hauptprodukt abgetrennt. Der Essigsäuremethylester wird im Vakuum bei Raumtemperatur abdestilliert, der Rückstand in wenig absolutem Benzol aufgenommen. Beim Anreiben mit absolutem Petroläther fällt die Verbindung als rotbraunes, mikrokristallines Pulver aus. Die Substanz wird in einer G4-Fritte abgesaugt, mit absolutem Äther und Petroläther gewaschen und bei Raumtemperatur im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 300mg, entspricht ungefähr 50%.



Ber.: C 58,96 H 3,85 N 5,09 Pt 17,74

Gef.: C 59,66 H 4,42 N 5,37 Pt 17,4

MolGew. Gef.: 1128; 1128; 1167; 1070.

2. Reaktion von $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ mit Dibenzoylperoxid

cis-Dibenzoato-bis(triphenylphosphin)platin(II)

650mg (0,5 mMol) Tetrakis(triphenylphosphin)platin(0) werden in 30ml N_2 -gesättigtem Benzol gelöst; 200mg (1 mMol) Dibenzoylperoxid werden unter N_2 -Atmosphäre in die goldgelbe Lösung eingetragen, deren Farbe schnell verblaßt. Auf Zusatz von Petroläther fällt ein öliges, teilweise kristalliner Niederschlag aus; er wird abfiltriert und in 30-40ml Benzol aufgenommen. Die fast farblose Lösung wird mit wäßriger Natriumcarbonat-Lösung ausgeschüttelt. Die Benzolphase wird abschließend filtriert und langsam mit 50ml Petroläther/Äther (1:1) versetzt. Es fallen farblose Kristalle aus, die abgesaugt und bei Raumtemperatur am HV getrocknet werden. Ausbeute: 380mg $\hat{=}$ 80 Prozent.

$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)$ (961,9)

Ber.: C 62,43 H 4,19 Pt 20,28

Gef.: C 63,27 H 4,52 Pt 20,8 Mol.-Gew. Gef. 980; 969.

Dipolmoment: $\mu = 9,4$ D in Benzol

3. Oxidative Addition von Dialkyl- und Diaryldisulfiden an Tetrakis(triphenylphosphin)platin(0)

3.1 Dimethyldisulfid: Di- μ -methylmercapto-bis(methylmercapto)-triphenylphosphin-platin(II)

1,3g (1 mMol) $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ werden in 30ml absolutem Benzol unter N_2 -Atmosphäre mit 0,1ml (1 mMol) Dimethyldisulfid versetzt und 15 Min. auf 70° erhitzt. Nach 2 tägigen Stehen bei Raumtemperatur wird die Lösung im Vakuum eingengt. Der gelbe Rückstand wird mit Äther gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. Ausbeute 90%.

$(\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_3\text{S})\text{Pt}(\text{CH}_3\text{S})_2\text{Pt}(\text{SCH}_3)(\text{PPh}_3)$ (1103,2)

Ber.: C 43,55 H 3,84

Gef.: C 43,38 H 3,99 Mol.-Gew. 1120 (in CHCl_3)

3.2 Di-tert.-butyldisulfid: Di-(tert.-butylmercapto)-bis(triphenylphosphin)platin(II)

1,3g (1 mMol) $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ werden in 30ml Benzol gelöst und unter N_2 mit 0,2ml (1 mMol) Di-tert.-butyldisulfid versetzt. Nach 10 tägigem Stehen am Tageslicht ist die Lösung weinrot und es sind orangefarbene, rhombische Kristalle ausgefallen.

Ausbeute 20%

$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{SC}(\text{CH}_3)_3)_2$ (898,0)

Ber.: C 58,85 H 5,39

Gef.: C 59,20 H 5,15

3.3 Mit Diphenyldisulfid: Di-phenylmercapto-bis(triphenylphosphin)-platin(II)

1,3g (1 mMol) $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ werden in 30ml Benzol mit 220mg (1 mMol) Diphenyldisulfid versetzt und unter Stickstoff 1 Std. am Rückflußkühler gekocht. Die erkaltete Lösung wird auf etwa 2-3ml eingengt und der kristalline, gelbe Niederschlag abgesaugt und mit Äther gewaschen.

$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{SPh})_2$ (938,0)

Ber.: C 61,46 H 4,30

Gef.: C 61,28 H 4,48

4. Reaktion von Tris(triphenylphosphin)platin(0) mit Tetraphenylarsonium-tetra-azido-aurat(III): cis-Di-azido-bis(triphenylphosphin)platin(II)

900mg (0,9 mMol) $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3$, gelöst in 30ml Benzol, werden tropfenweise (unter N_2) mit einer ziegelroten Lösung von 700mg (0,9 mMol) $[\text{AsPh}_4][\text{Au}(\text{N}_3)_4]$ in 20ml Tetrahydrofuran versetzt (Lichtausschluß). Die Lösung wird bis zur völligen Entfärbung im Dunkeln gerührt und anschließend durch Bestrahlung mit diffusem Tageslicht der Di-azido-aurat(I)-Komplex langsam zersetzt. Die Lösung wird im Vakuum zur Trockene eingengt und der dunkle Rückstand (elementares Gold) zur Entfernung des $[\text{AsPh}_4]\text{N}_3$ mit Wasser

und Alkohol gewaschen. Danach wird der Platin-azido-Komplex mit CH_2Cl_2 extrahiert. Fälln mit Äther/Petrol-äther:

$\text{cis}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$ (803,7)

Ber.: C 53,80 H 3,76 N 10,46

Gef.: C 53,83 H 3,94 N 10,34

IR [cm^{-1}]: $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ 2054s, 2035s; $\nu_{\text{s}}\text{N}_3$ 1280w (in KBr)

IV. Reaktionen von Äthylen-bis(triphenylphosphin)-platin(0) mit Ketenderivaten

1. Mit Diphenylketen: Darstellung von 1.1-Bis(triphenylphosphin)-2.2-diphenylplatinacylopropanon

320mg (0,43 mMol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$ werden in 30ml absolutem Benzol gelöst und unter strengem Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit mit einer benzolischen Lösung von 100mg (0,52 mMol) frisch destilliertem Diphenylketen versetzt. Nach 12 Stdn. unter Lichtausschluß bei Raumtemperatur wird die Lösung im Vakuum eingengt. Aus der konzentrierten, weinroten Lösung scheiden sich feine, blaßgelbe Kristalle ab, die abgesaugt, mit wenig absolutem Petroläther gewaschen und am Hochvakuum getrocknet werden.

$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{Ph}_2\text{C}_2\text{O})$ (913)

Ber.: C 65.71 H 4.41

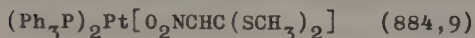
Gef.: C 67.08 H 4.60 Mol.-Gew.: 880 (in Benzol)

IR: $\nu_{\text{C=O}}$ 1742 cm^{-1}

2. Mit 2-Nitro-S.S-dimethyl-keten-S.S-acetal:

360mg (0,5 mMol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$ in 15ml Benzol werden mit 85mg (0,5 mMol) Keten-S.S-acetal versetzt. Das Keten-S.S-acetal löst sich beim Schütteln rasch auf; die Farbe der Lösung wird etwas tiefer gelborange. Nach 10 Min. wird langsam Petroläther zugetropft. Der gelbe kristalline Niederschlag wird zweimal aus Benzol/Petroläther umgefällt, mit

Petroläther gewaschen und am Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

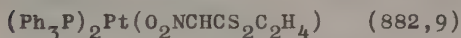


Ber.: C 54,29 H 4,21 N 1,58

Gef.: C 54,99 H 4,15 N 1,30 Mol.-Gew. gef.: 922

3. Reaktion von Äthylen-bis(triphenylphosphin)platin(0)
mit 2-Nitro-S.S(1',2'äthyl)keten-S.S-acetal

330mg (0,45 mMol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$ werden in 30ml Benzol unter N_2 gelöst und mit 100mg (0,6 mMol) Ketten-S.S-acetal versetzt. Das Ketten-S.S-acetal löst sich beim Rühren unter Bildung einer tiefgrünen, fluoreszierenden Lösung. Nach 10 Min. werden langsam 100ml absoluter Petroläther zugetropft. Der gelbe Niederschlag wird abgesaugt und einmal aus Benzol/Petroläther umgefällt.

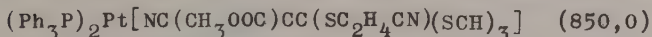


Ber.: C 54,42 H 4,00 N 1,59

Gef.: C 55,03 H 4,31 N 1,49

4. Mit 2-Cyano-2-methoxycarbonyl-S-methyl-S-
(2'-cyanoäthyl)-keten-S.S-acetal

380mg (0,5 mMol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$ und 120mg (0,5 mMol) Ketten-S.S-acetal werden 3 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt. Die Farbe der Lösung hellt sich etwas auf. Durch Zutropfen von Petroläther erhält man hellgelbe Kristalle, die aus Benzol/Petroläther umgefällt werden.



Ber.: C 55,63 H 4,24 N 2,95

Gef.: C 55,83 H 4,39 N 3,31

V. Reaktionen von cis-Dichloro-bis(phosphin)platin(II)-Komplexen mit Pentafluorothiophenol bzw. Toly-2,3-dithiol: trans-bzw. cis-Dithio-bis(phosphin)-platin(II)Komplexe

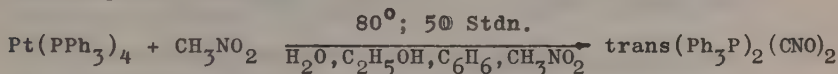
1 mMol $(PR_3)_2PtCl_2$ in 50ml Chloroform wird mit der stöchiometrischen Menge der entsprechenden Thioverbindung versetzt. Das entstehende HCl-Gas wird zusammen mit $CHCl_3$ bei einer Badtemperatur von $50^\circ C$ im schwachen Wasserstrahlvakuum abgezogen. Der meist ölige Rückstand wird erneut in reinem Chloroform aufgenommen und mit Petroläther gefällt (Analysenwerte siehe Tab.XI)

Tab. XI Analysenwerte einiger Dithio-bis(phosphin)-platin(II)Komplexe

	Ber.		Gef.		Mol.Gew.	
	C	H	C	H	ber.	gef.
$(Ph_3P)_2PtS_2R$	59,10	4,15	57,19	4,09	873,9/	-
$(BuPh_2P)_2PtS_2R$	56,17	5,32	55,72	5,28	834,0/	870
$(Bu_2PhP)_2PtS_2R$	52,95	6,60	51,28	6,44	794,0/	780
$(Ph_3P)_2PdS_2R$	65,77	4,62	66,04	4,29	785,2/	-
$(Ph_3P)_2Pt(SC_6F_5)_2$	51,57	2,70	51,44	3,25	1117,9/	1116
$(Bu_3P)_2Pt(SC_6F_5)_2$	43,32	5,45	44,01	5,60	998,0/	1054

Zusammenfassung

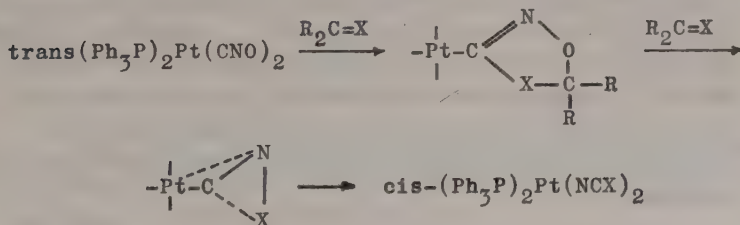
1. Bei der oxidativen Addition von C,H-aciden Verbindungen an Tetrakis(triphenylphosphin)platin(0) wird der Zusammenhang zwischen pK_a -Wert, Lösungsmittel und Reaktivität, sowie die Stabilität der Produkte untersucht. Nitroalkane liefern in einer α -Eliminierungsreaktion $(Ph_3P)_2Pt(NO_2)_2$; ihre Reaktivität ist proportional zur Acidität des α -Protons. Mit Nitromethan wird in einem einphasigen, protischen Lösungsmittelgemisch ein Fulminatokomplex erhalten:



Die Dehydratisierung des Nitromethans erfolgt nur in Gegenwart von Wasser.

Der trans-Difulminato-Platin(II)-Komplex ist wegen seiner bemerkenswerten Stabilität besonders zum Studium der Reaktivität des koordinierten Fulminatliganden geeignet. Die thermische Isomerisierung $CNO \rightarrow NCO$ gelingt erst oberhalb $200^\circ C$. In Gegenwart von organischen Carbonylverbindungen erfolgt die Isomerisierung katalytisch unter milden Bedingungen.

Bei der Umsetzung mit organischen Thiocarbonylverbindungen entstehen Isothiocyanatokomplexe:

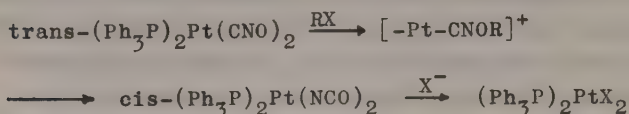


(X=O;S)

Versuche zur Stabilisierung von "Knallsäureäther" bzw. Isoknallsäure als Ligand durch Reaktion von

$(Ph_3P)_2Pt(CNO)_2$ mit $[(C_2H_5)_3O]BF_4$ bzw. Protonensäuren HX

führten zur Isomerisierung $\text{CNO} \rightarrow \text{NCO}$ und Substitution von NCO durch X (falls X als Ligand geeignet ist, z.B. $\text{X} = \text{Cl}, \text{CF}_3\text{COO}, \text{C}_6\text{H}_5\text{S}$):



Mit Phosphinen kann koordiniertes Fulminat zum Cyanid reduziert werden:



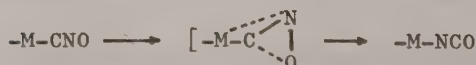
Tetraphenylarsoniumfulminat entsteht gefahrlos bei der Umsetzung von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CNO})_2$ mit $[\text{AsPh}_4]\text{CN}$ durch Substitution von CNO durch den starken CN -Liganden.

Eine Reihe von phosphin-, arsin- und stibinhaltigen Fulminatokomplexen wird mit $[\text{AsPh}_4]\text{CNO}$ durch Metathesis Halogenid-Fulminat erhalten:



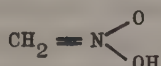
$\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}, \text{Rh}; \quad \text{X} = \text{Halogen}$

Reaktionen von $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ mit Derivaten des Nitromethans führen im Falle von Nitroessigsäure zum Carbonatokomplex $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CO}_3)$ (kein Fulminat); mit Methylnitrolsäure $\text{O}_2\text{N}(\text{H})\text{C}=\text{NOH}$, wird ein Gemisch aus $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_2$, $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{NO}_2)\text{NCO}$ und $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{NCO})_2$ erhalten (ein analoges Gemisch entsteht bei der Umsetzung mit $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$). $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ reagiert mit Nitromethan unter Bildung von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{NCO})_2$; ebenso wird bei der Umsetzung von $\text{trans}-(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}$ mit Nitromethan $\text{trans}-(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{NCO}$ isoliert:



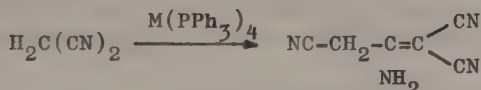
Chloro-tris(triphenylphosphin)rhodium bildet mit Nitromethan den Carbonylkomplex $\text{trans}-(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}$, vermut-

lich mit Nitromethan in der aci-Form:

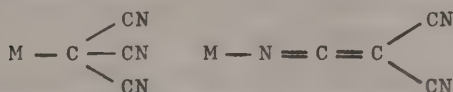


Bei der Umsetzung von $\text{trans}-(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$ mit H_2O , DMF , CH_3NO_2 unter N_2 entsteht eine stickstoffhaltige Verbindung, möglicherweise $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})(\text{H})\text{N}_2$.

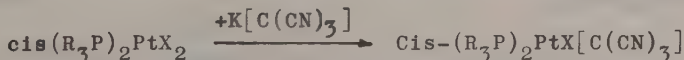
Die C,H-acide Verbindung Malodinitril kann katalytisch mit $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ oder $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ zu 1.1.3-Tricyano-2-amino-2-propen dimerisiert werden:



Die oxidative Addition von Dicyanketenimin an $(\text{P}(\text{PPh}_3)_4)$ liefert $\text{trans}-(\text{Ph}_3)_2\text{Pt}(\text{H})[\text{C}(\text{CN})_3]$. Das planare Tricyanomethanidion kann prinzipiell über Stickstoff oder Kohlenstoff an das Metall koordinieren:



Zur näheren Untersuchung des Problems wurden weitere Komplexe mit dem $\text{C}(\text{CN})_3$ -Liganden durch Metathesis aus den entsprechenden Halogen-phosphin-Komplexen dargestellt, z.B.



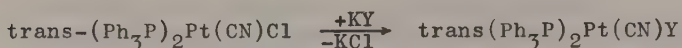
IR, Raman und ^{14}N -spektroskopische Untersuchungen deuten in einigen Fällen: $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{H})[\text{C}(\text{CN})_3]$, $(\text{R}_3\text{P})_2\text{PtX}[\text{C}(\text{CN})_3]$ auf Metall-Kohlenstoffbindung hin.

2. Die oxidative Addition von Cyanoverbindungen XCN (X=Cl;Br;J;CN;C(CN)₃;COOR) an Pt(PPh₃)₄ führt zu Verbindungen des Typs trans-(Ph₃P)₂Pt(CN)X.

Die Komplexe sind isoster zur "Vaska-Verbindung":

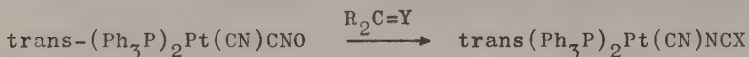


Durch Substitution von Chlorid durch Pseudohalogenid in heterogener Reaktion wird die Verbindungsreihe erweitert:



(Y/N₃,NCO,NCS,CNO,C₆F₅S,Phthalimid)

Der Fulminatokomplex reagiert mit organischen Carbonyl- bzw. Thiocarbonylverbindungen zum NCO-bzw.-NCS Komplex:



Der Azidoligand in trans-(Ph₃P)₂Pt(NC)N₃ ist besonders reaktiv; mit CO bzw. CS₂ gelingt die Umwandlung zum NCO bzw. NCS Komplex unter milden Bedingungen. Auch die [2+3=5] Cycloaddition mit organischen Nitrilen zu Tetrazolatkomplexen erfolgt wesentlich rascher als in (R₃P)₂Pt(N₃)₂:

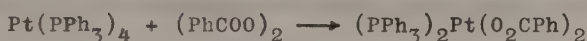


Die Reaktion mit Acetonitril liefert ein Gemisch aus N¹ bzw. N² koordiniertem Methyltetrazolat. Oberhalb 150° wird ¹H-NMR-spektroskopisch eine N¹, N²-Fluktuation festgestellt.

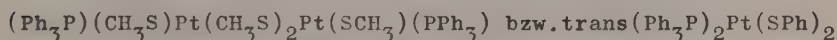
3. Organische Radikale bzw. Radikalbildner werden an $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ oxidativ addiert:

Das von Goldschmidt entdeckte freie Radikal 1,1 Diphenyl-2-pikrylhydrazyl bildet einen Pikryl-diphenylamido platin(II)-Komplex: Tetraphenylhydrazin und Stickstoff-oxidradikale reagieren mit $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ nicht.

Mit Dibenzoylperoxid wird der Dibenzoatoplatin(II)Komplex erhalten:



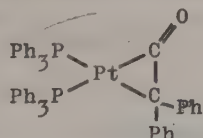
Dialkyl- bzw. Diaryl-Disulfane reagieren mit $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ unter Spaltung der S,S-Bindung; Dimethyl- bzw. Diphenyldisulfan liefern:



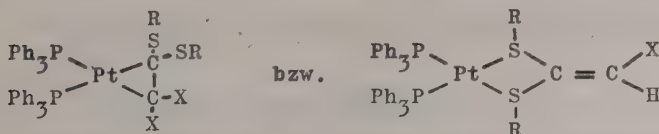
Die Bindungslösung erfolgt in beiden Fällen thermisch (wahrscheinlich in der Koordinationssphäre des Metalls), dagegen kann mit Di-tert.-butyldisulfan nur photochemisch eine oxidative Addition erzwungen werden. Das Tetrazido-auration reagiert in einer Redox-Reaktion mit $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ nach einem Brückenmechanismus gemäß:



4. Die Reaktion von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$ mit Ketenderivaten führt mit Diphenylketen zu einem Platina-cyclopropanon-Ring:



Mit Keten-S,S-acetalen entstehen Addukte der Struktur:



5. Die ^{14}N -NMR-chemischen Verschiebungen von NCO , NCS und N_3 -haltigen Bis(phosphin)platin(II)-Komplexen werden mit den Ergebnissen einer CNDO-2-Rechnung für die freien Ionen korreliert. Die ^{31}P -NMR-chemischen Verschiebungen sowie die Kopplungskonstanten einer Reihe phosphinhaltiger, planarer Komplexe $(\text{R}_3\text{P})_2\text{PtX}_2$ (X =Pseudohalogenid) werden mitgeteilt. Eine Interpretation ist nur unter Annahme von σ und π -Anteilen in der Metall-Phosphor-Bindung möglich.

LITERATUR

1. R.Ugo, *Coord.chem.Rev.* 3,319(1968)
2. J.Halpern, *Accounts Chem.Res.* 3,386(1970)
3. P.B.Chock,R.B.Dewar,J.Halpern, and L.Y.Wong
J.Amer.Chem.Soc. 91,82(1969)
4. M.A.Bennett and D.L.Milner, *J.Amer.Chem.Soc.* 91
6983(1969); *Chem.Comm.* 581(1967)
5. G.Hata,H.Kondo, and A.Miyake, *J.Amer.Chem.Soc.*90,
2268(1968)
6. J.Chatt and J.M.Davidson, *J.Chem.Soc.* 843(1965)
7. J.P.Birk,J.Halpern, and A.L.Pickard, *J.Amer.Chem.*
90,4491(1968); *Inorg.Chem.* 7,2672(1968)
8. H.D.Kaeszi and R.B.Saillant, *Chem.Rev.* 72,231(1972)
9. F.Cariati,R.Ugo, and F.Bonati,*Inorg.Chem.*7,1128(1966)
10. R.Ugo,F.Cariati, and G.La Monica, *Chem.Comm.*868(1966)
11. P.B.Tripathy and D.M.Roundhill, *J.Organometal.Chem.*
24,247(1970)
12. D.M.Roundhill,P.B.Tripathy, and B.W.Renoe,*Inorg.Chem.*
10,727(1971)
13. D.M.Roundhill, *Inorg.Chem.* 9,254(1970)
14. D.Morelli,A.Segre,R.Ugo,G.La Monica,S.Cenini,F.Conti,
and F.Bonati, *Chem.Comm.*524(1967)
15. J.Harvie and R.D.W.Kemmitt,*Chem.Comm.*198(1970)
16. H.F.Ebel, *Die Acidität der C-II-Säuren*, Georg Thieme
Verlag, Stuttgart (1969) und darin zitierte Literatur
17. C.D.Ritchie and R.E.Uschold, *J.Amer.Chem.Soc.*90,2821
(1968)
18. E.S.Gould,*Mechanismus und Struktur in der organi-*
schen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr.1964

19. A.K.Hoffmann, A.M.Feldman, J.Amer.Chem.Soc. 86, 639(1964)
20. T.Hoshino, M.Mukaiyama, Japan Pat. 9855(1959)
21. M.Mukaiyama and T.Hoshino, J.Amer.Chem.Soc. 82, 5339(1960)
22. F.Eloy, Bull.Soc.Chim.Belges 73, 793(1964)
23. P.Vita-Vinci and P.Grünanger, Chim.Ind.(Milan) 47, 516(1965)
24. M.Christl, Dissertation Universität München 1969
25. M.V.Kashutina and O.Y.Okhlobystin, J.Organometal. Chem. 2, 5(1967)
- 25a) J.U.Nef, Liebigs Ann. Chem. 280, 334(1894)
L.Wöhler, Ber.Deut.chem.Ges. 38, 1351(1905);
43, 754(1910)
26. L.Malatesta and C.Cariello, J.Chem.Soc.(London) 2323(1958)
27. W.Beck und E.Schuieler, J.Organometal.Chem. 3, 55(1965)
W.Beck und E.Schuieler, Chem.Ber. 97, 3517(1964)
28. F.J.Holsboer and W.Beck, Chem.Comm. 263(1970)
29. C.Grundmann und P.Kochs, Angew.Chem. 82, 637(1970)
30. H.Wieland, Ber. 42, 803(1909)
31. K.Auwers und V.Meyer, Ber. 21, 784, 804(1888);
22, 705, 716(1889)
32. R.Huisgen, Angew.Chem. 75, 612(1963)
33. R.Huisgen und W.Mack, Tetrahedron Letters, 581(1961)
34. R.Huisgen, W.Mack und E.Anneser, Angew.Chem. 73, 656(1961)
35. C.Oetker, Dissertation Universität München 1972
36. W.Beck und K.Feldl, Z.Naturforsch.B, 20, 272(1965)
37. J.L.Gay-Lussac und J.Liebig, Ann.Chim.Phys. 25, 308(1824)
38. L.Schischkoff, Liebigs Ann.Chem. Suppl.-Bd.I, 108(1861)

39. W.Beck und F.Lux, Chem.Ber.95,1683(1962)
40. H.Wieland,Ber. 40,1667(1907)
H.Wieland und B.Rosenfeld, Ann.Chem. 484,236(1930)
41. G.Ponzio, Gazz.Chim.Ital. 53,379(1923); 61,561(1931)
66,127(1936)
L.Avogadro, Gazz.Chim.Ital. 53,824(1923)
42. P.Grünanger, M.R.Langella, Atti Acad.Naz.Lincei,
Rend.Classe Fis. Mat.Nat.[8]36,387(1964)
43. C.Grundmann,H.-D.Frommelf, J.Org.Chem.30,2077(1965)
44. C.Grundmann, Chem.Ber.97,575(1964)
45. C.Grundmann,V.Mini, J.M.Dean, H.-D.Frommelf
Ann.Chem.687,191(1965)
46. W.Beck,Organometal.Chem.Rev. A,7,159(1971) und
darin zitierte Literatur
47. W.Beck,Z.Naturforsch. B, 17,130(1962); Jahrbuch
der Akademie der Wissenschaften in Göttingen,
Vanderhoeck & Rupprecht, Göttingen 1967 S.14
48. W.Beck, Chem.Ber. 95, 341(1962)
49. K.Singh, J.Chem.Soc.(London), 459(1959)
50. K.Singh and N.N.Banerji, J.Chem.Soc.(London),
1513(1965)
51. Z.Iqbal and A.D.Yoffe, Proc.Roy.Soc. A, 302,
35(1967)
52. W.Beck,P.Swoboda,K.Feldl und E.Schuieler,Chem.Ber.
103,3591(1970)
53. P.H.Kreutzer, Dissertation Universität München 1971
54. F.Holsboer, unveröffentlicht
55. M.Yamakawa,T.Kubota,H.Akazawa,Bull.Chem.Soc.Japan
40,1600(1967); 41,1046 (1968)
56. W.Steinkopf,Ber. 42,3925(1909)

57. H.Wieland, Die Knallsäure. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge (hrsg.F.B.Ahrens), Bd 14,S.385-461, Stuttgart 1909
58. H.Wieland, Ber.40,418(1907)
59. H.Wieland, Ber.43,3362(1910)
60. W.Steinkopf, Ber.41,1048(1908)
61. H.Metzger, Houben Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd.X,4, S.226ff. und dort zitierte Literatur.
62. W.R.Dustan and A.L.Bossi, J.Chem.Soc.73,375(1898)
63. R.G.Pearson and R.L.Dillon, J.Amer.Chem.Soc.75, 2439(1953)
64. R.A.Carboni,D.D.Coffman,and E.G.Howard, J.Amer.Chem. Soc.80,2838(1958)
65. W.J.Bland,R.D.W.Kemmitt,J.W.Nowell, and R.D.Russel, Chem.Commun.1065(1968)
66. J.Harvie and R.D.W.Kemmitt,Chem.Commun.198(1970)
67. C.D.Cook,K.Y.Wan,U.Gelius,K.Hamrin,G.Johannson, E.Olson,H.Siegbahn,C.Nordling,and K.Siegbahn,J.Amer. Chem.Soc.93,1904(1971)
68. K.Schorpp,P.Kreutzer and W.Beck,J.Organometal.Chem. 37(1972)
69. W.Beck,W.P.Fehlhammer,H.Bock und M.Bauder,Chem.Ber. 102,3637(1969)
70. U.Kleylein-Sohn,Zulassungsarbeit Univ.München 1969
71. W.Beck,W.Hieber,G.Neumair,Z.Anorg.Allg.Chem.344, 285(1966)
W.Beck,R.E.Nitzschmann und H.S.Smedal,J.Organometal. Chem.8,547(1967)
- 72 W.H.Baddley,Inorg.Chim.Acta Rev. 2,7(1968)
- 72a) H.Köhler,Wiss.Z.Martin-Luther Univ.,Halle,Math.Naturwiss.Reihe 18,33(1968)

73. M.F.Reich and J.A.Cohen, *J.Inorg.Nucl.Chem.*32,343(1970)
- 73a) S.R.Su,J.A.Hanna, and A.Wojcicki,*J.Organometal.Chem.*21
P.21(1970)
74. S.Trofimenko,E.L.Little jr.,H.F.Mower,*J.Org.Chem.*,27
433(1962)
75. E.Mayer,*Mh.Chem.*100,462(1969)
76. R.H.Boyd,*J.Phys.Chem.*67,737(1963)
77. M.Lenarda and W.H.Baddley,*J.Organometal.Chem.*39,217
(1972)
78. B.J.Argento,P.Fitton,J.E.Mc Keon, and E.A.Rick,*Chem.*
Commun,1427(1969)
79. J.L.Burmeister and L.M.Edwards,*J.Chem.Soc.(A)* 1663
(1971)
80. S.O.Grim,R.L.Keiter,W.Mc.Farlane,*Inorg.Chem.*6,1133
(1967)
81. A.Pidcock,R.E.Richards, and L.M.Venanzi,*J.Amer.Chem.*
*Soc.*1707(1966)
82. C.Oetker,Dissertation Universität München 1972
83. W.Becker,Dissertation Universität München 1971
84. W.Beck et al.,*J.Organometal.Chem.*8,547(1967)
85. L.Vaska,*Accounts Chem.Res.* 1,335(1968)
86. L.Vaska and J.Peone,Jun.,*Chem.Comm.*418(1971)
87. L.Vaska and J.W.Di Luzio, *J.Amer.Chem.Soc.*83,
2784(1961)
88. L.Vaska and J.W.Di Luzio, *ibid.*84,679(1962)
89. E.Mayer,*Mh.Chem.*100,462(1969)
90. R.Schlodder,Dissertation Universität München 1972
91. P.H.Kreutzer,Dissertation Universität München 1971
92. D.M.Roundhill,*Inorg.Chem.* 9,254(1970)
93. E.Schier, Dissertation Universität München 1972

94. W.R.Carpenter, J.Org.Chem.27,2085(1962)
95. J.S.Milhinia and R.M.Herbst,ibid.15,1082(1950)
96. W.Beck,W.P.Fehlhammer,H.Bock und M.Bauder,
Chem.Ber. 102,3637(1969)
97. R.Huisgen,J.Sauer,H.J.Sturm und J.H.Markgraf,
Chem.Ber.93,2106(1960)
98. H.Behringer und K.Kohl,Chem.Ber.89,2648(1956)
99. L.A.Lester,E.V.Cabtree,J.V.Lowe,M.J.Czleska,
R.Evans,Tetrahedron 33,2885(1965)
100. W.G. Finnegan,R.A.Henry, and R.Lofquist
J.Amer.Chem.Soc.80,3908(1958)
101. S.S.Washbourne and W.R.Peterson jr.,J.Organometal.
Chem,21,427(1970)
102. R.Mason,D.Spencer,Privatmitteilung an W.Beck
103. H.Bock,Dissertation Universität München 1970
104. J.Weis,Dissertation Universität München 1972
105. J.H.Nelson,D.L.Schmitt,R.A.Henry,D.W.Moore, and
H.B.Jonassen, Inorg.Chem.9,2678(1970)
106. S.Goldschmidt und K.Renn,Ber.55,628(1922)
107. S.Goldschmidt und F.Graef,Ber. 61,1858(1928)
108. W.Beck und M.Bauder,Chem.Ber.103,583(1970)
109. W.Beck,M.Bauder,G.La Monica,S.Cenini und R.Ugo
J.Chem.Soc.[London] A, 113(1971)
110. H.Wieland und H.Lecher,Chem.Ber.45,2602(1912)
111. H.Wieland und H.Lecher,Liebigs Ann.Chem.392,160
(1912)
112. W.E.Cass,J.Amer.Chem.Soc.68,1976(1946); 69,500(1947);
D.Walling and J.J.Pellon,ibid.,79,4786(1957);
C.G.Swain,L.J.Schaad, and A.J.Kresge,ibid.,80,5313
(1958)

113. J.L.Franklin and H.E.Lumpkin, J.Amer.Chem.Soc., 74, 1023(1952)
114. T.Kobayashi, Y.Takahashi, .Sakai, and Y.Ishii, Chem.Commun. 1373(1968)
115. A.P.Ginsberg, and W.E.Silverthorn, Chem.Commun.823 (1969)
116. H.Staudinger, Chem.Ber.44,1620(1911)
117. E.Rothstein, J.Chem.Soc.,1550,1553(1940)
L.C.Rincema, J.Stoffelsma, and J.F.Ahrens, Rec.trav. chim.78,354(1959)
H.C.Vogler, and J.F.Ahrens Rec.trav.chim.76,847(1957)
118. R.Gompper und W.Töpfl, Chem.Ber.95,2861(1962)
R.Gompper, E.Kutter und W.Töpfl, Liebigs Ann.Chem. 659,90(1962)
119. M.J.S.Dewar, Bull.Soc.Chim.France, 18,79(1951)
120. J.Chatt, and L.A.Duncanson, J.Chem.Soc. 2939(1953)
121. F.Holsboer, Privatmitteilung
122. A.Saika, C.P.Slichter, J.chem.Phys.22,26(1954)
123. J.A.Pople, Disc.Faraday Soc.34,7(1962)
124. J.A.Pople, Mol.Phys.7,301(1964)
125. T.Kai Wu, J.Chem.Phys.49,1139(1968)
126. W.G.Schneider, and A.D.Buckingham, Disc.Faraday Soc.34,147(1964)
128. A.Pidcock, R.E.Richards, L.M.Venanzi, J.Chem.Soc.(A) 1707(1966)
129. P.Kreutzer, Dissertation Universität München 1971
130. "O.Grim, R.L.Keiter, and W.Mc.Farlane, Inorg.Chem.6, 1133(1967)
131. J.W.Emsley, J.Feeney, L.H.Sutcliffe, High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, New York, Pergamon Press 1965 und darin zitierte Literatur
132. S.L.Smith, Fortschritte der chemischen Forschung, Springer Verlag, Bd.27,117(1972)

133. P.Laszlo, Solvent Effects and Nuclear Magnetic Resonance. Progr.N.M.R.Spectroscopy 3,231(1968)
134. R.J.Gillespie,J.S.Hartmann, J.Chem.Phys. 45,2712, (1966)
135. R.J.Gillespie,J.S.Hartmann, and M.Parekh, Canad. J.Chem.46,1601(1968)
136. L.Onsager, J.Amer.Chem.Soc.58,1486(1936)
137. P.Diehl,R.Freeman, Mol.Phys. 4,39(1961)
138. A.D.Buckingham,T.Schaefer,and W.G.Schneider, J.Chem.Phys. 32,1227(1960)
139. M.Baur,M.Nicol, J.Chem.Phys. 44,3337(1966)
140. J.A.Pople, Mol.Phys. 1,126(1958)
141. J.A.Pople,D.P.Santry, Mol.Phys.8,1(1964)
142. F.H.Allen,A.Pidcock, J.Chem.Soc.(A)2700(1968)
143. L.M.Venanzi, Chem.in Britain 162(1968)
144. S.O.Grim,R.L.Keiter,Chem.Commun. 521(1968)
145. G.Socrates, J.Inorg.Nucl.Chem. 31,1667(1969)
146. W.Beck und K.Schorpp, Angew.Chem.82,701(1970)
147. H.Taube,and H.Myers, J.Amer.Chem.Soc. 76,2103(1954)
R.Snellgrove,and E.L.King,ibid. 84,4609(1962)

LEBENS LAUF

Ich wurde am 7. April 1945 als Sohn der Eheleute Theodor Schorpp und Maria Schorpp, geb. Dietz, in Altenmarkt a.d. Alz geboren.

Von 1951 bis 1956 besuchte ich die Volksschule und anschließend die Maria-Theresia-Oberrealschule in München, wo ich im Juli 1965 die Reifeprüfung ablegte. Im Wintersemester 1965/66 begann ich mein Chemie-Studium an der Universität München. Nach der Diplom-Vorprüfung im Oktober 1967 wurde ich als Stipendiat in die Studienstiftung des Deutschen Volkes aufgenommen. Im Mai 1969 legte ich den mündlichen Teil der Diplom-Hauptprüfung ab. Die Experimente zur vorliegenden Arbeit wurden durchgeführt zwischen September 1969 und Juli 1972 im Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter Leitung von Prof. Dr. W. Beck. Seit März 1970 bin ich mit der Verwaltung einer wissenschaftlichen Assistentenstelle beauftragt.

